

Rec'd PCT/PTO 22 JUL 2003

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年5月30日 (30.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/044090 A1

(51) 国際特許分類: C08L 69/00, C08J 5/00,  
C08K 5/521, C08L 25/00, 55/02, 71/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/12177

(22) 国際出願日: 2002年11月21日 (21.11.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2001-357337  
2001年11月22日 (22.11.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人  
化成株式会社 (TEIJIN CHEMICALS, LTD.) [JP/JP];  
〒100-0011 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号  
Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高木 誠 (TAK-  
AGI, Makoto) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区  
内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内 Tokyo (JP).  
相原 哲也 (AIBARA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒100-0011 東京  
都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会  
社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004  
東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許  
事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: FLAME-RATARDANT RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 難燃性樹脂組成物

(57) Abstract: A flame-retardant resin composition which comprises 65 to 99 wt.% ingredient (A) and 1 to 35 wt.% ingredient (B), the ingredient (A) being either a resin ingredient (1) comprising 50 to 100 wt.% aromatic polycarbonate resin and 0 to 50 wt.% styrene resin or a resin ingredient (2) comprising 20 to 80 wt.% polyphenylene ether resin and 80 to 20 wt.% polystyrene and the ingredient (B) being a flame retardant comprising a specific phosphoric ester. The resin composition has excellent flame retardancy, especially when it has a small thickness. It has satisfactory impact resistance. It is suitable for use as a thin-wall large molding required to have rigidity and surface properties.

(57) 要約:

本発明は、(A) (1) 芳香族ポリカーボネート樹脂 50～100  
重量%及びスチレン系樹脂 0～50重量%よりなる樹脂成分又は  
(2) ポリフェニレンエーテル樹脂 20～80重量%及びポリスチレ  
ン 80～20重量%よりなる樹脂成分及び (B) 特定のリン酸エステ  
ルよりなる難燃剤からなり、A成分は 65～99重量%、B成分は 1  
～35重量%の組成である難燃性樹脂組成物である。

本発明の樹脂組成物は、難燃性、特に薄肉での難燃性に優れ、耐衝  
撃性が良好であり、さらに剛性、表面性の必要とされる薄肉大型成形  
品に適している。

WO 03/044090 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 難燃性樹脂組成物

## 5 発明の詳細な説明

## 発明の属する技術分野

本発明は、難燃性樹脂組成物に関する。より詳しくは、芳香族ポリカーボネート樹脂あるいはポリフェニレンエーテル樹脂を主たる樹脂成分としかつ特定の重合度のリン酸エステルを難燃剤として含有する難燃性樹脂組成物に関する。さら

10 により詳しくは、薄肉での難燃性に優れ、耐衝撃性がよく、その上薄肉成形に適した難燃性樹脂組成物並びに顔料として二酸化チタンを含有し耐加水分解性が大幅に改良された難燃性樹脂組成物にも関する。

## 従来の技術

15 熱可塑性樹脂は、加工性に優れることに加え、耐衝撃性など優れた特性を有しているため、電気・電子機器、OA機器、自動車部品分野等に幅広く使用されている。しかしながら、熱可塑性樹脂単独では易燃性のため、難燃性が必要とされる用途に対して、従来よりハロゲン化合物、金属化合物あるいはリン化合物などの様々な難燃剤を配合し、燃焼性を向上させた難燃性樹脂組成物が提案されてい

20 る。しかし、ハロゲン化合物の添加は、ハロゲン化合物が成形時に熱分解してハロゲン化水素を発生し、金型の腐食あるいは樹脂自体の熱分解などの問題を生じることがある。また難燃剤としてハロゲン化合物を含有する樹脂組成物においては、その燃焼時に発生する腐食性ガスを問題視する場合もある。金属化合物の難燃剤は、難燃化効果が著しく低いため、十分な難燃化効果を得るためには、多量

25 に配合する必要がある。その結果として樹脂本来の特性が損なわれやすい問題がある。このような問題を解決するため、近年、有機リン酸エステルが難燃剤として使用されるに至っている。

例えば特開平2-32154号公報には、ポリカーボネート樹脂とスチレン系

樹脂に難燃剤としてトリフェニルホスフェートなどのモノリン酸エステル化合物を配合した、ハロゲン化合物の難燃剤を含有しない樹脂組成物が開示されている。しかしながら該難燃剤は成形加工時に揮発しやすく、金型の汚染や成形品表面への難燃剤のブリードアウトなどの問題を潜在的に有する。特に薄肉成形品では高い加工温度に起因してかかる問題が顕著となりやすい。こうした問題を解決するため、オリゴマータイプのリン酸エステル化合物を含む樹脂組成物が提案されている。例えば、特公平2-18336号公報には、熱可塑性樹脂にレゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）化合物を主成分としてなるオリゴマータイプのリン酸エステル化合物を配合した難燃樹脂組成物が提案されている。しかしながらかかるリン酸エステルオリゴマーは高温・高湿下で加水分解し易く、その結果として樹脂組成物の難燃性、機械的強度が低下する問題がある。

また、近年、難燃性が必要とされる電気・電子機器、OA機器等は、成形品の薄肉化が進んでいる。従って樹脂組成物に対して薄肉での難燃性（すなわちより高い難燃性）が要求され種々の提案がなされている。例えば、以下に説明するよう

15 うに、リン酸エステルオリゴマーとしてビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）を主成分としてなる混合物（以下単に“ビスフェノールA型ホスフェートオリゴマー”と称する場合がある）を難燃剤として使用する提案がなされている。

特開平8-73654号公報には特定の粘度条件を満足するビスフェノールA型ホスフェートオリゴマーと熱可塑性樹脂とからなる樹脂組成物は、良好な剛性と成形時の少ない発煙性を有することが開示されている。さらにかかる粘度条件を満足するリン酸エステルオリゴマーの好ましい重合度の分布が開示されている。

特開平9-249768号公報にはジアリールリン酸含有量が1重量%以下、金属分の総含有量が30ppm以下、並びに特定条件下のTGA重量減少が15重量%以下であるビスフェノールA型ホスフェートオリゴマーが開示されている。さらに該公報には該ホスフェートオリゴマーの重合度の分布が具体的に記載されている。そして該ホスフェートオリゴマーを含有した樹脂組成物においては揮発ガスや金属腐食が少ないことが開示されている。

しかしながら上記に開示されたビスフェノールA型ホスフェートオリゴマーでは薄肉での難燃性、耐衝撃性、および薄肉での成形性において更なる改良の余地があった。

一方、特開平9-326325号公報には、ジフェニルホスホリルクロライド  
5 とビスフェノールAとを塩化アルミニウム触媒下で反応させて得られ、揮発ガス（熱重量減）の少ないビスフェノールA型ホスフェートオリゴマーが開示されている。該ホスフェートオリゴマーは、理想的にはビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）のみが得られるはずであるが、現実には得られているホスフェートオリゴマーはその加熱減量の数値からも明らかなとおり未だ十分とはいえる  
10 もものではなかった。さらに該合成法から製造するリン酸エステルは、特開平5-1079号公報に開示されている通り原料となるジフェニルホスホリルクロライドが極めて副生物の多い状態で生成することが知られ、かかる点から工業的に適切とはいえない。

さらに特開2000-319494号公報にはモノリン化合物が0.8重量%  
15 および平均縮合度Nが1.12のビスフェノールA型ホスフェートオリゴマーが記載されている。該公報ではさらにトリフェニルホスフェートを加えたホスフェートオリゴマーがシアー・センシティビティが向上するため薄肉成形用に適していることが開示されている。

しかしながら該公報に開示されたビスフェノールA型ホスフェートオリゴマー  
20 に対しても薄肉での難燃性、耐衝撃性および薄肉での成形性の点においてさらに改良の余地があった。成形品の薄肉化に対応して成形品の剛性や強度の補強が必要な場合、成形品の裏面に凸形状の梁、いわゆるリブを設ける場合が多い。かかる場合には殊に上記の改良の余地が高い。成形品の厚みの薄肉化に伴いリブ厚みも低減してきており、いっそう流動性が阻害される場合が増している。こうした  
25 リブは大型事務機器の場合においては、特にリブの高さも高い。リブは主たる流動面に対して直角の方向を向いていること、およびリブ部先端の金型内部は完全に閉鎖された空間になる場合が多いことなどを理由に、リブ先端までの十分な充填が困難となる場合が多い。すなわち射出成形時に、熔融樹脂がリブ先端まで流

- 動せず、充填不良、ガスヤケ、転写不良などの不良が発生しやすく、これら不良の低減がしばしば要求される。薄肉成形品に適した樹脂組成物としては、かかる特性をも満足することが求められる場合が多い。すなわち上述のごとく、難燃性、特に薄肉での難燃性、に優れ、耐衝撃性が良好であり、さらにリップ等の薄肉部を
- 5 有する成形品により適した難燃性樹脂組成物が強く要望されている。

一方有機リン酸エステル剤の難燃剤としての使用において、その耐加水分解性の改良は重要な技術的課題の1つである。この耐加水分解性の改良についても以下に説明する種々の提案がなされている。

- 例えば特開平6-80885号公報には熱可塑性樹脂およびMIL-H194
- 10 75条件下での加水分解の度合いが一定値以下である有機リン化合物からなる樹脂組成物が記載され、該組成物は耐加水分解性が良好である旨の記載がある。さらに当該公報には有機リン化合物の加水分解性に応じてそれを含む樹脂成形品の加水分解性が悪化することの記載がある。特にレゾルシノールホスフェートの加水分解が極めて悪いことが示されている。すなわち有機リン化合物の構造に基づく
- 15 く耐加水分解性について開示されている。さらに当該公報の実施例において示されたフェノール性水酸基含有成分の有無のデータからはかかる成分の有無が樹脂成分の耐水性に影響を与えることが示唆されている。

- 特開平7-53876号公報には、ビスフェノールAポリクレジルホスフェートと芳香族ポリカーボネート樹脂とからなる樹脂組成物が、レゾルシノールポリ
- 20 フェニルホスフェートと芳香族ポリカーボネート樹脂とからなる樹脂組成物に比較して耐加水分解性が良好であることが記載されている。すなわちここでも有機リン化合物の構造に基づく耐加水分解性の改良について教示されている。

- 特開平8-67685号公報には、特定の粗製リン酸エステル類の処理方法が記載され、樹脂組成物としての具体的開示はないものの、該方法により得られた
- 25 リン酸エステルは、その酸価が低だけでなく、リン酸エステルの加水分解の原因となる残存アルカリ金属類やエステル化が不完全な化合物などが極めて少ないことが記載されている。すなわち該公報では有機リン酸エステル中の残存アルカリ金属類などがリン酸エステルの加水分解の原因となることが開示されている。

特開平 10-168227 号公報には、酸価が 1 未満で、特定の湿熱条件下での重量増加率が 20 % 以下、かつ 300℃での加熱減量が 5 % 以下であるリン酸エステルと、それを含んだ樹脂組成物が記載されている。より具体的には酸価 0.1 のリン酸エステルと芳香族ポリカーボネート樹脂および ABS 樹脂からなる樹脂組成物が記載され、その耐熱水性が良好であることが記載されている。すなわち該公報には酸価等の因子も耐熱水性に影響を与え得ることが示唆されている。

さらに酸価の影響に関し、特開平 11-310695 号公報には、芳香族ポリカーボネート樹脂と酸価が約 1.0 mg KOH 未満の有機リン酸エステルからなる難燃性樹脂組成物が記載され、該公報はかかる樹脂組成物が耐加水分解性が良好であることを主張している。しかしながら、かかる公報での良好な加水分解性とは、具体的にはレゾルシノールポリフェニルホスフェートにおいても良好とする程度のものであり、またかかる公報は酸価が上記規定外の有機リン酸エステルを使用した場合の挙動を具体的に開示していないため、かかる公報は酸価が耐加水分解性に与える影響を明らかにしているとは言い難い。

一方で、特開平 11-130954 号公報は、ポリカーボネート樹脂、特定のアルカリ金属含有量の ABS 樹脂、および酸価が 1 以下のリン酸エステル系化合物からなる樹脂組成物が、耐加水分解性に優れることが記載されている。かかる公報では酸価が樹脂組成物の耐加水分解性に与える効果、すなわち酸価が低いほど樹脂組成物の耐加水分解性が良好となる旨記載している。

さらに特開平 11-315200 号公報には、芳香族ポリカーボネート樹脂、ビニル芳香族グラフトコポリマー、有機リン酸エステル化合物、および塩基性金属酸化物からなり、加水分解性の改善された難燃性樹脂組成物が記載されている。しかしながらかかる公報は塩基性金属酸化物以外による加水分解改善効果を何ら開示するものではなかった。

特開平 8-12811 号公報には、熱可塑性樹脂、特定のリン酸エステル化合物、およびフェノール性水酸基を有する特定のリン酸エステル化合物からなる難燃性樹脂組成物が記載されている。かかる樹脂組成物は塗装密着性が良好であり、また熱水浸漬試験後の外観変化においても良好な特性を有することが記載されて

いるが、耐加水分解性は未だ十分とはいえないものであった。

さらに特開 2 0 0 1-1 5 1 7 8 7 号公報は、ジフェニル-p-イソプロペニルフェニルホスフェートの割合を大幅に減少可能な特定のリン酸エステル化合物の製造方法を開示している。さらに該公報は、該製造方法により得られた生成物  
5 におけるハーフ体と称するフェノール性水酸基を有する特定のモノリン酸エステル化合物の割合が減少することも記載している。

一方で、二酸化チタン顔料は樹脂組成物の着色剤として広く使用されている。その種類は種々の目的や用途に対応すべく極めて広範囲にわたる。特公昭 5 9-3 7 3 0 4 号公報には、その粒子表面に、 $Al_2O_3$  が 0. 5 % 未満、および多  
10 価アルコール系化合物 1. 5 % 未満から被覆されてなる二酸化チタン顔料が開示され、かかる二酸化チタン顔料は分散性、隠蔽力が良好である旨が開示されている。特開平 1 1-6 0 7 4 3 号公報にはエンジニアリングプラスチックと  $Al_2O_3$  表面処理量が 0. 1 ~ 2 重量% である二酸化チタン顔料からなる樹脂組成物が開示され、シルバーストリークスなどの発生が抑制される効果が記載されてい  
15 る。さらに特開平 9-1 7 6 4 7 1 号公報および特開 2 0 0 0-1 6 9 6 8 6 号公報には芳香族ポリカーボネート樹脂、リン酸エステル、および二酸化チタンからなる樹脂組成物が開示されている。また特表 2 0 0 2-5 2 8 5 8 8 号公報には、ポリカーボネート樹脂、ABS 樹脂、1 つの被膜を有する二酸化チタン、および有機ホスフェート系難燃剤からなる樹脂組成物が記載され、該組成物は耐ス  
20 トリーク性が向上したものであることが記載されている。さらに WO 0 1/7 2 9 0 0 号においてもポリカーボネート樹脂、ABS 樹脂、二酸化チタン、および有機ホスフェート系難燃剤からなる樹脂組成物が記載されている。しかしながら特定の有機ホスフェート系難燃剤による効果は未だ知られていない。しかしながら前記いずれの公報も更なる耐加水分解性の向上に関して開示するものではなく、  
25 また二酸化チタン顔料と耐加水分解性との関連を開示するものではなかった。

発明が解決しようとする課題

本発明の第 1 の目的は、芳香族ポリカーボネート樹脂あるいはポリフェニレン

エーテル樹脂を主たる樹脂成分とし、難燃性、特に薄肉成形品での難燃性に優れかつ耐衝撃性が良好な難燃性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の第2の目的は、芳香族ポリカーボネート樹脂あるいはポリフェニレンエーテル樹脂を主たる樹脂成分とし、金型汚染の問題がなくかつ耐加水分解性に

5 優れた難燃性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の第3の目的は、芳香族ポリカーボネート樹脂あるいはポリフェニレンエーテル樹脂を主たる樹脂成分としかつ二酸化チタン顔料を着色剤成分とする樹脂組成物において、難燃性および耐加水分解性が共に優れた難燃性樹脂組成物を提供することにある。

10

#### 課題を解決するための手段

本発明によれば、前記本発明の目的は、特定の構造を有しかつ一定の重合度を有するリン酸エステルを難燃剤として配合することによって達成することが見出された。

15 かくして本発明によれば、

(A) (1) 芳香族ポリカーボネート樹脂50～100重量%およびスチレン系樹脂0～50重量%よりなる樹脂成分(A-1成分)または(2)ポリフェニレンエーテル樹脂20～80重量%およびポリスチレン80～20重量%よりなる樹脂成分(A-2成分)。ただしA-1成分またはA-2成分を“A成分”とい

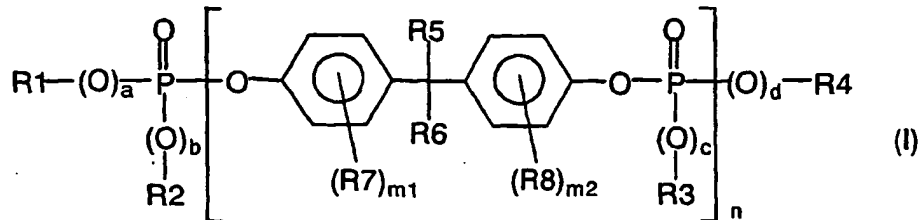
20 う。

および

(B) 下記式(I)で表されるリン酸エステルよりなる難燃剤(B成分)、但し該リン酸エステルは、その100重量%中、縮合度 $n=0$ の成分3重量%以下、 $n=1$ の成分86.5～98.5重量%、 $n=2$ の成分1～9重量%および $n \geq$   
25 3の成分1.5重量%以下であり、かつ $n=0$ の成分を除いて算出される重量平均縮合度 $N$ が1.01～1.10の範囲である、

よりなり、かつA成分およびB成分の合計100重量%当り、A成分は65～99重量%でありB成分は1～35重量%の組成である難燃性樹脂組成物が提供さ

れる。



5 (ここでR1、R2、R3およびR4は各々独立した炭素数6～12のアリー  
ル基であり、R5およびR6は独立してメチル基または水素原子であり、R7お  
よびR8はメチル基であり、m1およびm2は0または1～2の整数であり、a、  
b、cおよびdはそれぞれ独立して0または1であり、またnは0または1～5  
の整数である。)

10 本発明の難燃性樹脂組成物は、主たる樹脂成分が芳香族ポリカーボネート樹脂  
であるかあるいはポリフェニレンエーテル樹脂であるかによって、下記難燃性樹  
脂組成物 (I) または (II) に分類される。

(1) 難燃性樹脂組成物 (I) ;

(A) 芳香族ポリカーボネート樹脂50～100重量%およびスチレン系樹脂0  
15 ～50重量%よりなる樹脂成分 (A-1成分) および

(B) 上記式 (I) で表されるリン酸エステルよりなる難燃剤 (B成分)、但し  
該リン酸エステルは、その100重量%中、縮合度n=0の成分3重量%以下、  
n=1の成分86.5～98.5重量%、n=2の成分1～9重量%およびn≥  
3の成分1.5重量%以下であり、かつn=0の成分を除いて算出される重量平  
20 均縮合度Nが1.01～1.10の範囲である、

よりなり、かつA-1成分およびB成分の合計100重量%当り、A-1成分は  
65～99重量%でありB成分は1～35重量%の組成である難燃性樹脂組成物  
(I)。

(2) 難燃性樹脂組成物 (II) ;

25 (A) ポリフェニレンエーテル樹脂20～80重量%およびポリスチレン80～

20 重量%よりなる樹脂成分（A-2成分）および

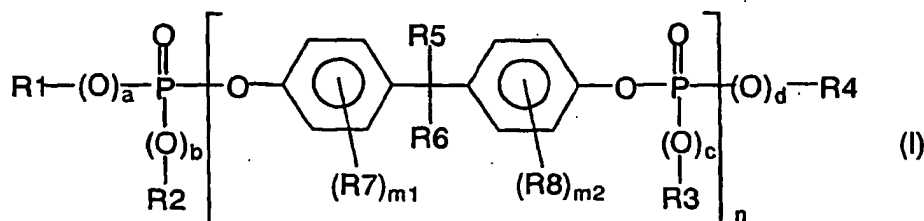
（B）上記式（I）で表されるリン酸エステルよりなる難燃剤（B成分）、但し  
 該リン酸エステルは、その100重量%中、縮合度 $n=0$ の成分3重量%以下、  
 $n=1$ の成分86.5～98.5重量%、 $n=2$ の成分1～9重量%および $n \geq$   
 5 3の成分1.5重量%以下であり、かつ $n=0$ の成分を除いて算出される重量平  
 均縮合度 $N$ が1.01～1.10の範囲である、

よりなり、かつA-2成分およびB成分の合計100重量%当り、A-2成分は  
 65～99重量%でありB成分は1～35重量%の組成である難燃性樹脂組成物  
 （II）。

10 次に本発明の難燃性樹脂組成物（I）および（II）についてさらに詳細に説明  
 するが、先ずこれら樹脂組成物（I）および（II）において共通して難燃剤成分  
 （B成分）として使用されるリン酸エステルについて説明する。

本発明において、難燃剤成分（B成分）としてのリン酸エステルは下記式  
 （I）で表される。

15



（ここでR1、R2、R3およびR4は各々独立した炭素数6～12のアリー  
 ル基であり、R5およびR6は独立してメチル基または水素原子であり、R7お  
 20 よびR8はメチル基であり、 $m1$ および $m2$ は0または1～2の整数であり、 $a$ 、  
 $b$ 、 $c$ および $d$ はそれぞれ独立して0または1であり、また $n$ は0または1～5  
 の整数である。）

上記式（I）においてR1～R4のアリール基とは、芳香族化合物のベンゼン  
 環の水素原子1個を除いた残基をいう。好ましくは芳香族炭化水素のベンゼン環  
 25 の水素原子1個を除いた残基である。アリール基としては例えばフェニル基、ト

リル基、キシリル基、ピフェニル基、およびナフチル基などを挙げることができる。

好ましくは前記式 (I) において  $m_1$  および  $m_2$  が共に 0、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、および  $d$  がいずれも 1、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および  $R_4$  がいずれもフェニル基、並びに  $R_5$  および  $R_6$  が共にメチル基である態様である。かかるビスフェノール A ビス (ジフェニルホスフェート) を主成分とするリン酸エステルはリン含有量が高いため、それを含む樹脂組成物は難燃性が良好であり、成形時の流動性も良好である。さらにかかるリン酸エステルは耐加水分解性も良好であるため、それを含む樹脂組成物は長期の品質保持性にも優れる。

10 さらに本発明の B 成分は、上記式 (I) で表されるリン酸エステルであってさらにその 100 重量%中縮合度  $n=0$  の成分 3 重量%以下、 $n=1$  の成分 86.5~98.5 重量%、 $n=2$  の成分 1~9 重量%、および  $n \geq 3$  の成分 1.5 重量%以下の割合からなり、かつ  $n=0$  の成分を除いて算出される重量平均縮合度  $N$  が 1.01~1.10 である。

15 好ましい B 成分は上記式 (I) で表されるリン酸エステルであって、その 100 重量%中、縮合度  $n=0$  の成分 2.5 重量%以下、 $n=1$  の成分 89.5~98.5 重量%、 $n=2$  の成分 1~7 重量%、および  $n \geq 3$  の成分 1 重量%以下の割合からなる。より好ましい B 成分はその 100 重量%中、縮合度  $n=0$  の成分 0.5~2 重量%、 $n=1$  の成分 91.5~98.5 重量%、 $n=2$  の成分 1~6 重量%、および  $n \geq 3$  の成分 0.5 重量%以下の割合からなる。さらに特に好ましい B 成分はその 100 重量%中、縮合度  $n=0$  の成分 0.5~1.5 重量%、 $n=1$  の成分 94~98.5 重量%、 $n=2$  の成分 1~4 重量%、および  $n \geq 3$  の成分 0.5 重量%以下の割合からなる。

一方  $n=0$  の成分を除いて算出される重量平均縮合度  $N$  は 1.01~1.09 が好ましく、1.01~1.07 がより好ましく、1.01~1.05 が特に好ましい。

上記 B 成分は、樹脂組成物の薄肉成形において有利である。また B 成分は、 $n=0$  の成分が 3 重量%以下、好ましくは 2.5 重量%以下であればよく、 $n=0$

の成分を完全に除去する工程が必要でない。そのため、上記B成分は、リン酸エステル<sub>5</sub>の工業的製造効率の点からも有利である。上記B成分は、 $n=0$ の成分が3重量%を超える場合に比較して、該B成分を含む樹脂組成物の薄肉成形における外観不良の低減、特にリブを有する成形品に対してより有利である。その有利さはリブの基部の厚みを $t_1$ 、リブ先端の厚みを $t_2$ 、リブの高さを $h$ をしたとき、 $t_1$ 、 $t_2$ 、 $h$ がそれぞれ、 $0.8 \leq t_1 \leq 2.5$  (mm) (好ましくは $1.0 \leq t_1 \leq 2.0$  (mm))、 $0.4 \leq t_2 \leq 2.0$  (mm) (好ましくは $0.5 \leq t_2 \leq 1.8$  (mm))、 $10 \leq h \leq 50$  (mm)である射出成形品においてより顕著となる。

- 10 上記B成分は、 $n=1$ の成分が86.5重量%未満または $n=2$ の成分が9重量%を超える場合に比較して、該B成分を含む樹脂組成物の耐衝撃性や難燃性の点で有利である。上記B成分は、 $n=1$ の成分が98.5重量%を超えるかまたは $n=2$ の成分が1重量%未満となる場合に比較して、リン酸エステルの精製工程において工程数の低減および工程時間の短縮を可能とするため工業的に有利である。
- 15 上記B成分は、 $n \geq 3$ の成分が1.5重量%を超える場合に比較して耐衝撃性や難燃性の点で有利である。

さらに上記B成分は、重量平均縮合度 $N$ が1.01未満のリン酸エステルに比較してリン酸エステルの精製工程数が低減可能なため工業的に有利であり、重量平均縮合度 $N$ が1.10を超えるリン酸エステルに比較して耐衝撃性や難燃性の

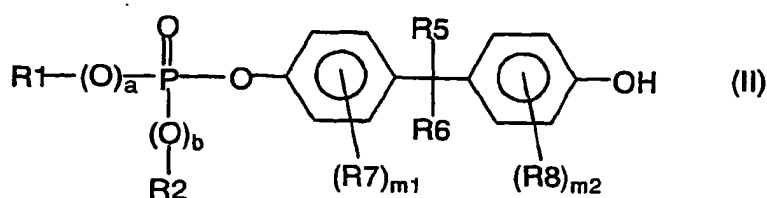
20 点で有利である。

本発明の難燃性樹脂組成物は、A成分の樹脂成分および上記B成分とからなるものである。したがって上記B成分の条件を満足すればB成分の原料時の形態は特に制限されるものではない。しかしながら上記の如く、上記式(I)の $n$ において $n=1 \sim n=5$ のそれぞれ成分を高純度で合成または精製することは工業的に不利であることから、上記B成分の割合を満足する混合物を樹脂成分(A成分)と混合し、樹脂組成物を製造することが好ましい。さらに各縮合度 $n$ の成分の割合または重量平均縮合度 $N$ が異なる2種以上のリン酸エステルを、B成分の条件を満足するように混合することも可能である。

25

本発明において難燃剤（Ｂ成分）としてのリン酸エステルは、その酸価が０．  
 2 mg KOH / g 以下であることが好ましく、０． 1 5 mg KOH / g 以下がよ  
 り好ましく、０． 1 mg KOH / g 以下が特に好ましい。最も好ましいのは０．  
 0 5 mg KOH / g 以下である。酸価の下限は実質的に０とすることも可能であ  
 るが、製造上の点から実用上は０． 0 1 mg KOH / g 以上が好ましい。リン酸  
 エステルの酸価が０． 2 mg KOH / g を超えると樹脂組成物の耐加水分解性が  
 低下する傾向がある。

本発明において難燃剤（Ｂ成分）としてのリン酸エステルは、その製造に由来  
 して含まれる下記式（II）で表されるリン酸エステル（以下“ハーフエステル”  
 と略す）の含有量が１． 5 重量％以下であることが望ましい。



（ここで R 1、R 2、R 5、R 6、R 7、R 8、a、b、m 1 および m 2 の定  
 義は、前記式（I）の定義と同じである。）

前記式（II）のハーフエステルは、前記式（I）のリン酸エステルの製造過程  
 における中間体であって、その含有量は少ない方が好ましい。このハーフエス  
 テルの含有量は１． 1 重量％以下がより好ましく、０． 9 重量％以下が特に好ま  
 しい。実用上、下限は０． 1 重量％である。ハーフエステルの含有率が１． 5 重  
 量％を超えると、樹脂組成物の耐加水分解性の低下が認められることがある。

Ｂ成分を満足するリン酸エステルを製造する方法としては以下の方法が好まし  
 い。すなわち（i）二価フェノールとオキシハロゲン化リンとを反応させた後に  
 一価フェノールを反応させる方法により得られたリン酸エステルが好ましい。か  
 かる方法はまずビスフェノール A など前記式（I）の主鎖成分を構成する二価フ  
 エノール（以下“原料（a）”と称する場合がある）と、オキシ塩化リン等のオ

キシハロゲン化リン（以下“原料（b）”と称する場合がある）とをルイス酸触媒下で反応させて中間体を得る。該反応において触媒としては、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、四塩化チタン、五塩化アンチモン、塩化鉄、塩化亜鉛、塩化スズなどが挙げられ、塩化アルミニウム、塩化マグネシウムがより好ましく、

5 塩化マグネシウムが特に好ましい。

原料（a）と原料（b）との比率（a）：（b）はモル比で、通常1：2～1：10であり、好ましくは1：3～1：6、さらに好ましくは1：3.5～1：4.5である。原料（b）の割合が高いほど $n=2$ および $n>2$ の成分の割合は低くなるが、総原料に対する製品収率も低下するため上記好ましい範囲とすることが

10 適切である。また反応の際原料（a）と原料（b）とを予め混合して反応する方法、および一方の原料を仕込んだ反応容器内に他方の原料を滴下して反応する方法のいずれも選択できる。

さらに上記中間体を得る反応においてその反応温度は80～130℃が好ましく、より好ましくは100～120℃である。反応は通常無溶媒において行われるが、適宜トルエン、キシレン、ジクロロベンゼン、ヘキサン、およびヘプタンなどの溶媒を用いることも可能である。反応時間としては通常3～20時間、より好ましくは3～12時間、さらに好ましくは5～8時間である。また反応系内は通常大気圧雰囲気とする（反応後期などに減圧にする場合もある）。一方、反応は酸化防止のため脱酸素雰囲気中で行うことが好ましく、窒素ガス雰囲気中

15 行うことがより好ましい。

上記中間体生成のための反応後、反応系を減圧にすることにより未反応のオキシハロゲン化リンを除去する。かかる除去の温度は100～200℃が好ましく、120～180℃がより好ましく、130～170℃がさらに好ましい。減圧は0.1～40kPaの範囲が好ましく、5～30kPaの範囲がより好ましい。

25 かかる範囲内であると本発明のB成分のリン酸エステルを生産効率よく製造することが可能となる。

上記操作により得られた中間体にフェノールなどの前記式（I）の側鎖成分（R1～R4）を構成する一価フェノール（以下“原料（c）”と称する場合が

ある)を加えて反応を行い粗リン酸エステルを得る。かかる反応における触媒は上記中間体合成の場合の触媒をそのまま利用することが効率的だが改めて加えることも可能である。ここで原料(a)と原料(c)との比率(a):(c)はモル比で1:4~1:4.5の範囲が好ましく、より好ましくは1:4~1:4.2、  
5 さらに好ましくは1:4~1:4.05の範囲である。かかる一価フェノールの添加は反応系内に滴下するなど徐々に加える方法が好適である。

粗リン酸エステルを得る反応の反応温度は80~120℃の温度で一価フェノールの滴下を行い、その後120℃以上、好ましくは130~160℃の温度で反応させることが好ましい。120℃以下での反応時間は1~6時間、好ましくは1.5~4時間であり、滴下後120℃以上の温度に昇温するまでの時間は1~6時間、好ましくは1.5~4時間である。さらに昇温後一定時間、好ましくは0.5~3時間反応させる。さらに上記中間体を得る反応の場合と同様、系内の雰囲気は窒素ガス雰囲気が好ましい。さらに反応後期においては、脱ハロゲン化水素反応の促進のため、および系内に残存したハロゲン化水素を除去するため、  
15 系内を減圧下におくことが好ましい。かかる減圧は5 kPa以下が好ましく、より好ましくは0.1~2 kPaの範囲である。

上記反応終了後はさらに以下の処理により粗リン酸エステルを精製することができ、精製することがより好ましい。すなわち、まず得られた粗リン酸エステルは塩酸、リン酸などの酸性水溶液やシュウ酸などの有機酸を用いて洗浄し、触媒  
20 を除去する。かかる洗浄はさらに水を用いて数回繰り返して行うことが好ましい。さらに水洗、湯洗、またはアルカリ中和によって不純物を除去する。またはエポキシ化合物の添加により不純物を除去可能な状態とし、その後水洗などを行うことで不純物を除去する。かかる操作によって酸価を低減する。特にプロピレンオキシドなどのエポキシ化合物で処理した後に水洗を行う方法が酸価低減のため有効である。かかるエポキシ化合物の使用は、酸価の低減と金属類の低減を効率よく行うことができ好ましい。かかる方法については、特開平8-67685号公報にその詳細が記載されている。

このようにして触媒の除去により系全体の反応活性を低下させ、また不純物も

除去した後に、反応系内を減圧して水、溶媒、未反応の一価フェノールなどを除去する。かかる方法は副生物を低減できるので好ましい方法である。かかる点は特開 2001-151787 号公報に開示されている。

- かくして得られたリン酸エステルをさらに精製することが好ましい。すなわち
- 5 本発明の B 成分を満足するリン酸エステルを得るためには、さらにイソプロパノールなどの溶媒を用いて上記リン酸エステルを再結晶化処理に準じて処理することがより好適である。通常上記リン酸エステルは粘性液状体として得られるが、かかる液状体とイソプロパノールなど各種溶媒を高温下で均一に混合し、その後冷却して分離したリン酸エステルを採取する。かかる処理の溶媒は適宜選択でき
- 10 るがアルコールが好ましく、特にイソプロパノールが好ましい。かかる処理は簡便にまた生産効率を大きく損なうことなく本発明の好ましい B 成分を得ることが可能である。

- 上記方法以外にもリン酸エステルを製造する方法として、例えば (ii) フェノールとオキシハロゲン化リンとを反応させて、ジフェニルホスホロハリデートを
- 15 生成した後、さらに二価フェノールとを反応させる方法がある。しかしながらかかる方法は既に述べたとおり、2, 6-ジアルキル置換フェノールなどの特定の二価フェノールにおいては有効であるが、フェノールを使用する場合においてはジフェニルホスホロハリデートの純度が低くなるため有効とは言い難い。したがって本発明において B 成分の好ましい態様であるビスフェノール A ビス (ジフェ
- 20 ニルホスフェート) を主成分とするリン酸エステルの製造においては上記 (i) の製法がより有利である。

- さらに本発明においては、B 成分のリン酸エステルはアルカリ (土類) 金属含有量が 500 ppm 未満のものが好適に使用される。該含有量は、好ましくは 300 ppm 未満であり、さらに好ましくは 100 ppm 未満である。リン酸エス
- 25 テル系難燃剤中のアルカリ (土類) 金属は、上記各種の方法、特にエポキシ化合物で処理した後に水洗を行う方法によって、低減することが可能である。リン酸エステル系難燃剤に残存するアルカリ (土類) 金属としては、主に触媒に由来するマグネシウム、あるいは洗浄に使用されるナトリウム、カリウム、カルシウム

などイオンを含む水溶液のアルカリ、アルカリ土類金属が挙げられる。

次に本発明の難燃性樹脂組成物（I）について、前記した難燃性成分としてのB成分以外の成分並びに各成分の組成について説明する。前述したように樹脂組成物（I）では、樹脂成分を100重量%としたとき芳香族ポリカーボネート樹脂50～100重量%およびスチレン系樹脂0～50重量%よりなる樹脂成分（A-1成分）が使用される。

A-1成分における芳香族ポリカーボネート樹脂は、二価フェノールとカーボネート前駆体とを反応させて得られるものである。反応の方法としては界面重縮合法、溶融エステル交換法、カーボネートプレポリマーの固相エステル交換法、および環状カーボネート化合物の開環重合法などを挙げる事ができる。

二価フェノールの代表的な例としては、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（通称ビスフェノールA）、2, 2-ビス〔（4-ヒドロキシ-3-メチル）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3-メチルブタン、9, 9-ビス〔（4-ヒドロキシ-3-メチル）フェニル〕フルオレン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3, 3-ジメチルブタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-4-メチルペンタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンおよび $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス（4-ヒドロキシフェニル）-m-ジイソプロピルベンゼンなどを挙げる事ができる。その他1, 4-シクロヘキサジメタノールなどの二価の脂肪族アルコールを共重合することも可能である。上記の各種二価フェノールから得られる芳香族ポリカーボネートの中でも、ビスフェノールAの単独重合体を特に好ましく挙げる事ができる。かかる芳香族ポリカーボネートは、耐衝撃性が優れる点で好ましい。

カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメート等が使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメート等が挙げられる。

前記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重合法によってポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノール

ルが酸化するのを防止するための酸化防止剤などを使用してもよい。また本発明のポリカーボネート樹脂は三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂、芳香族または脂肪族（脂環族を含む）の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート樹脂、二官能性アルコール（脂環族を含む）を共重合した共重合ポリカーボネート樹脂、並びにかかる二官能性カルボン酸および二官能性アルコールを共に共重合したポリエステルカーボネート樹脂を含む。また、得られたポリカーボネート樹脂の2種以上を混合した混合物であってもよい。三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1, 1, 1-トリス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）エタンなどが使用できる。

分岐ポリカーボネートを生ずる多官能性化合物を含む場合、かかる割合は、芳香族ポリカーボネート全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.9モル%、特に好ましくは0.01~0.8モル%である。また特に熔融エステル交換法の場合、副反応として分岐構造が生ずる場合があるが、かかる分岐構造量についても、芳香族ポリカーボネート全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.9モル%、特に好ましくは0.01~0.8モル%であるものが好ましい。なお、かかる割合については<sup>1</sup>H-NMR測定により算出することが可能である。

さらに芳香族ポリカーボネート樹脂は、芳香族または脂肪族の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネートであってもよい。脂肪族の二官能性カルボン酸としては、例えば炭素数8~20、好ましくは10~12の脂肪族の二官能性カルボン酸が挙げられる。かかる脂肪族の二官能性のカルボン酸は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。脂肪族の二官能性のカルボン酸は、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジカルボン酸が好ましい。脂肪族の二官能性のカルボン酸としては例えば、セバシン酸（デカン二酸）、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、オクタデカン二酸、イコサン二酸などの直鎖飽和脂肪族ジカルボン酸、並びにシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸が好ましく挙げられる。二官能性アルコールとしては脂環族ジオールがより好適であり、例えばシクロヘキサンジメタ

ノール、シクロヘキサンジオール、およびトリシクロデカンジメタノールなどが例示される。

さらにポリオルガノシロキサン単位を共重合した、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の使用も可能である。

- 5 芳香族ポリカーボネートは、上述した各種二価フェノールの異なるポリカーボネート、分岐成分を含有する分岐ポリカーボネート、各種のポリエステルカーボネート、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体など各種の芳香族ポリカーボネートの2種以上を混合したものであってもよい。さらに下記に示す製造法の異なる芳香族ポリカーボネート、末端停止剤の異なる芳香族ポリカーボ
- 10 ネートなど各種についても2種以上を混合したものが使用できる。

- 芳香族ポリカーボネートの重合反応において界面重縮合法による反応は、通常二価フェノールとホスゲンとの反応であり、酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒
- 15 としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また、反応促進のために例えばトリエチルアミン、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド等の第三級アミン、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム化合物等の触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0～40℃、反応時間は10分～5
- 20 時間程度、反応中のpHは9以上に保つのが好ましい。

- また、かかる重合反応において、通常末端停止剤が使用される。かかる末端停止剤として単官能フェノール類を使用することができる。単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられる。さらに単官能フェ
- 25 ノール類としては、デシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンチルフェノールなどを挙げるができる。また、末端停止剤は単独でまたは2種以上混合して使用してもよい。

溶融エステル交換法による反応は、通常二価フェノールとカーボネートエステルとのエステル交換反応であり、不活性ガスの存在下に二価フェノールとカーボネートエステルとを加熱しながら混合して、生成するアルコールまたはフェノールを留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノールの沸点等により異なるが、通常120～350℃の範囲である。反応後期には系を $1.33 \times 10^3 \sim 13.3$  Pa程度に減圧して生成するアルコールまたはフェノールの留出を容易にさせる。反応時間は通常1～4時間程度である。

カーボネートエステルとしては、置換されていてもよい炭素数6～10のアリール基、アラルキル基あるいは炭素数1～4のアルキル基などのエステルが挙げられ、なかでもジフェニルカーボネートが好ましい。

また、重合速度を速めるために重合触媒を用いることができ、かかる重合触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、二価フェノールのナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の含窒素塩基性化合物などの触媒を用いることができる。さらにアルカリ（土類）金属のアルコキシド類、アルカリ（土類）金属の有機酸塩類、ホウ素化合物類、ゲルマニウム化合物類、アンチモン化合物類、チタン化合物類、ジルコニウム化合物類などの通常エステル化反応、エステル交換反応に使用される触媒を用いることができる。触媒は単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの重合触媒の使用量は、原料の二価フェノール1モルに対し、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量、より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量の範囲で選ばれる。

溶融エステル交換法による反応ではフェノール性の末端基を減少するために、重縮反応の後期あるいは終了後に、例えば2-クロロフェニルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートおよび2-エトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネート等の化合物を加えることができる。

さらに溶融エステル交換法では触媒の活性を中和する失活剤を用いることが好

ましい。かかる失活剤の量としては、残存する触媒1モルに対して0.5～50モルの割合で用いるのが好ましい。また重合後の芳香族ポリカーボネートに対し、0.01～500ppmの割合、より好ましくは0.01～300ppm、特に好ましくは0.01～100ppmの割合で失活剤を使用する。失活剤としては、  
5 ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩などのホスホニウム塩、テトラエチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェートなどのアンモニウム塩などが好ましく挙げられる。

芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は特に限定されないが、15,000～100,000の範囲が好適である。殊に17,000～30,000  
10 がより好ましく、18,000～30,000がさらに好ましく、19,000～30,000が特に好ましい。この場合粘度平均分子量が上記範囲外である芳香族ポリカーボネート樹脂とを混合することも当然に可能である。

特に粘度平均分子量が50,000を超える芳香族ポリカーボネート樹脂との混合物はエントロピー弾性が高く、ジェットニングなどに代表されるレオロジー  
15 挙動による成形品の外観不良が生じにくい特徴がある。かかる外観不良が生ずる場合には、適切な態様である。さらにガスインジェクション成形などにおいてもガス注入量が安定し、また発泡成形においては発泡セルが安定し、微細かつ均質なセルが形成されやすいことから有利である。

より好ましくは粘度平均分子量が80,000以上のポリカーボネート樹脂との混合物であり、さらに好ましくは100,000以上の粘度平均分子量を有するポリカーボネート樹脂との混合物である。すなわちGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）などの測定法において2ピーク以上の分子量分布を観察できるものが好ましく使用できる。本発明の難燃性樹脂組成物（I）はそのA-1成分として25,000以上、好ましくは25,000～30,000とい  
25 う比較的高い粘度平均分子量を有する芳香族ポリカーボネートを含む場合にあって、リブ先端への良好な流動性を有し、良好な薄肉成形品を得ることを可能とするものである。さらには超高速射出成形など各種成形法を適用した場合においても良好な薄肉の成形品を好適に得ることが可能である。芳香族ポリカーボネー

トの粘度平均分子量が15,000未満であると衝撃強度、難燃性などが低下しやすい。一方100,000を超えると流動性は低下するため、好ましくない。

また本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂において、そのフェノール性水酸基量は30eq/ton以下が好ましく、25eq/ton以下がより好ましく、

- 5 20eq/ton以下がさらに好ましい。なお、かかる値は十分に末端停止剤を反応せさることで実質的に0eq/tonとすることも可能である。かかる特定の芳香族ポリカーボネート樹脂を使用することにより、成形の際の樹脂組成物の熱安定性や揮発分の発生がさらに改良される。なお、該フェノール性水酸基量は、<sup>1</sup>H-NMR測定を行い、カーボネート結合を有する2価フェノールユニット、
- 10 フェノール性水酸基を有する2価フェノールユニット、および末端停止剤のユニットのモル比を算出し、それに基づきポリマー重量当りのフェノール性水酸基量に換算することで求められる。

- 本発明でいう粘度平均分子量はまず次式にて算出される比粘度を塩化メチレン100mlに芳香族ポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液から
- 15 オストワルド粘度計を用いて求め、

$$\text{比粘度} (\eta_{sp}) = (t - t_0) / t_0$$

〔 $t_0$ は塩化メチレンの落下秒数、 $t$ は試料溶液の落下秒数〕

求められた比粘度を次式にて挿入して粘度平均分子量Mを求める。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c \quad (\text{但し } [\eta] \text{ は極限粘度})$$

20  $[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$

$$c = 0.7$$

- 本発明の難燃性樹脂組成物(I)において樹脂成分(A-1成分)は、前記芳香族ポリカーボネート樹脂単独あるいはそれと特定割合のスチレン系樹脂よりなる樹脂混合物である。すなわち、樹脂成分(A-1成分)は、樹脂成分100重量%
- 25 量%としたとき、芳香族ポリカーボネート樹脂50~100重量%およびスチレン系樹脂0~50重量%であり、好ましくは芳香族ポリカーボネート樹脂70~95重量%およびスチレン系樹脂5~30重量%、特に好ましくは芳香族ポリカーボネート樹脂75~90重量%およびスチレン系樹脂10~25重量%である。

前記樹脂成分（A-1成分）として使用されるスチレン系樹脂について以下説明する。

- A-1成分におけるスチレン系樹脂は芳香族ビニル化合物の重合体または共重合体からなる樹脂、または芳香族ビニル化合物の重合体または共重合体と他のビニル単量体およびゴム質重合体より選ばれる1種以上とを共重合して得られる共重合体からなる樹脂をいう。芳香族ビニル化合物は樹脂100重量%中10重量%以上含有するものが好ましい。スチレン系樹脂中の芳香族ビニル化合物の割合は、より好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40～90重量%、特に好ましくは50～80重量%である。かかる芳香族ビニル化合物の割合はスチレン系樹脂の全量100重量%中の割合であり、スチレン系樹脂として複数の重合体が混合する場合は、全ての重合体がかかる好適な条件を満足する必要はない。しかしいずれの重合体においても芳香族ビニル化合物の割合は10重量%以上であることが好ましい。

- 芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、ビニルキシレン、エチルスチレン、ジメチルスチレン、 $p$ -tert-ブチルスチレン、ビニルナフタレン、メトキシスチレン、モノブロムスチレン、ジブロムスチレン、フルオロスチレン、トリブロムスチレンなどが挙げられ、特にスチレンが好ましい。

- 芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体としては、シアン化ビニル化合物および（メタ）アクリル酸エステル化合物を好ましく挙げるができる。シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられ、特にアクリロニトリルが好ましい。

- （メタ）アクリル酸エステル化合物としては、具体的にはメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、フェ

ニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。なお（メタ）アクリレートの表記はメタクリレートおよびアクリレートのいずれをも含むことを示し、（メタ）アクリル酸エステルの表記はメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルのいずれをも含むことを示す。特に好適な

- 5 （メタ）アクリル酸エステル化合物としてはメチルメタクリレートを挙げることができる。

- シアン化ビニル化合物および（メタ）アクリル酸エステル化合物以外の芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体としては、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有メタクリル酸エステル、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体、アクリル酸、メタ
- 10 クリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、イタコン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその無水物が挙げられる。

- 上記ゴム質重合体としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ジエン系共重合体（例えば、スチレン・ブタジエンのランダム共重合体およびブロック共重合
- 15 体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、並びに（メタ）アクリル酸アルキルエステルおよびブタジエンの共重合体など）、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体（例えば、エチレン・プロピレンランダム共重合体およびブロック共重合体、エチレン・ブテンのランダム共重合体およびブロック共重合体など）、エチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体（例えばエチレン・メタクリレート共重合体、およびエチレン・ブチルアクリレート共重合体など）、エチレン
- 20 と脂肪族ビニルとの共重合体（例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合体など）、エチレンとプロピレンと非共役ジエンターポリマー（例えば、エチレン・プロピレン・ヘキサジエン共重合体など）、アクリル系ゴム（例えば、ポリブチルアクリレート、ポリ（2-エチルヘキシルアクリレート）、およびブチルアクリレートと2-エチルヘキシルアクリレートとの共重合体など）、並びにシリコーン系
- 25 ゴム（例えば、ポリオルガノシロキサンゴム、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分とからなるIPN型ゴム；すなわち2つのゴム成分が分離できないように相互に絡み合った構造を有しているゴム、

およびポリオルガノシロキサンゴム成分とポリイソブチレンゴム成分からなる I P N 型ゴムなど) が挙げられる。中でもより好適であるのは、その効果がより発現しやすいポリブタジエン、ポリイソブレン、またはジエン系共重合体であり、特にポリブタジエンが好ましい。これらゴム質重合体はスチレン系樹脂 100 重量%中 90 重量%以下であることが好ましく、より好ましくは 80 重量%以下である。

スチレン系樹脂として具体的には、例えば、ポリスチレン樹脂 (PS 樹脂、H I PS 樹脂を含む)、MS 樹脂、ABS 樹脂、AS 樹脂、AES 樹脂、ASA 樹脂、MBS 樹脂、MABS 樹脂、MAS 樹脂、SMA 樹脂、SBS 樹脂および S I S 樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のスチレン系重合体が挙げられる。ここで SBS 樹脂および S I S 樹脂は、スチレン系熱可塑性エラストマーと称される樹脂であり、前者は (水添) スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体であり、後者は (水添) スチレン-イソブレン-スチレン共重合体である。なお (水添) の表記は水添していない共重合体および水添した共重合体のいずれをも含むことを意味する。中でもより好適であるのは H I PS 樹脂、ABS 樹脂、AES 樹脂、ASA 樹脂、MBS 樹脂、MABS 樹脂、MAS 樹脂、SBS 樹脂および S I S 樹脂などのゴム強化スチレン系樹脂である。

これらの中でも特に ABS 樹脂が好ましい。ABS 樹脂は薄肉成形品に対する優れた成形加工性を有し、良好な耐衝撃性も有する。殊に芳香族ポリカーボネート樹脂との組合せにおいて好ましい特性が発現される。なお、ここで MS 樹脂はメチルメタクリレートとスチレンから主としてなる共重合体樹脂、AES 樹脂はアクリロニトリル、エチレン-プロピレンゴム、およびスチレンから主としてなる共重合体樹脂、ASA 樹脂はアクリロニトリル、スチレン、およびアクリルゴムから主としてなる共重合体樹脂、MABS 樹脂はメチルメタクリレート、アクリロニトリル、ブタジエン、およびスチレンから主としてなる共重合体樹脂、MAS 樹脂はメチルメタクリレート、アクリルゴム、およびスチレンから主としてなる共重合体樹脂、SMA 樹脂はスチレンと無水マレイン酸 (MA) から主としてなる共重合体樹脂を示す。

スチレン系樹脂は単独で使用することも2種以上を併用することも可能である。例えばABS樹脂においてはAS重合体（アクリロニトリルとスチレンとの共重合体）およびABS共重合体（ポリブタジエンゴムにアクリロニトリルとスチレンがグラフト共重合した共重合体）との混合物が一般的であり、かかる混合物は

5 A-1成分として好適に使用される。

さらにスチレン系樹脂はその製造時にメタロセン触媒等の触媒使用により、シンジオタクチックポリスチレン等の高い立体規則性を有するものであってもよい。さらに場合によっては、アニオンリビング重合、ラジカルリビング重合等の方法により得られる、分子量分布の狭い重合体あるいは共重合体、ブロック共重合体、

10 および立体規則性の高い重合体あるいは共重合体であってもよい。

ABS樹脂としては、ABS樹脂成分100重量%中（すなわちABS重合体とAS重合体の合計100重量%中）ジエンゴム成分の割合が5～80重量%であるのが好ましく、より好ましくは8～50重量%、特に好ましくは10～30重量%である。

15 ABS樹脂に使用されるシアン化ビニル化合物としては、前記のものを挙げることができ、特にアクリロニトリルが好ましい。また芳香族ビニル化合物としては、同様に前記のものを使用できるが、特にスチレンおよび $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。かかるジエン系ゴム成分にグラフトされる成分の割合は、ABS樹脂成分100重量%中95～20重量%が好ましく、より好ましくは92～50

20 重量%である。さらにかかるシアン化ビニル化合物および芳香族ビニル化合物の合計量100重量%に対して、シアン化ビニル化合物が5～50重量%、芳香族ビニル化合物が95～50重量%であることが好ましい。さらに上記のジエン系ゴム成分にグラフトされる成分の一部についてメチル（メタ）アクリレート、エチルアクリレート、無水マレイン酸、N置換マレイミド等を混合使用することも

25 でき、これらの含有割合はABS樹脂成分中15重量%以下であるものが好ましい。さらに反応で使用される開始剤、連鎖移動剤、乳化剤等は必要に応じて、従来公知の各種のものが使用可能である。

ABS樹脂においては、ゴム粒子径は重量平均粒子径において0.05～5  $\mu$

mが好ましく、0.1~1.5  $\mu\text{m}$ がより好ましく、0.2~0.8  $\mu\text{m}$ がさらに好ましい。かかるゴム粒子径の分布は単一の分布であるものおよび2山以上の複数の山を有するもののいずれもが使用可能であり、さらにそのモルフォロジーにおいてもゴム粒子が単一の相をなすものであっても、ゴム粒子の周りにオクルード相を含有することによりサラミ構造を有するものであってもよい。

またABS樹脂がジエン系ゴム成分にグラフトされないシアン化ビニル化合物および芳香族ビニル化合物の共重合体を含有することは従来からよく知られているところである。本発明A-1成分としてのABS樹脂は、上記のとおりかかる重合の際に発生するフリーの重合体成分を含有してよく、また芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル成分とを別途共重合して得られるビニル化合物重合体をブレンドしたものでもよい。かかるフリーのシアン化ビニル化合物および芳香族ビニル化合物からなる共重合体(AS共重合体)の還元粘度は、下記に記載の方法で求めた還元粘度(30℃)が0.2~1.0 dl/g、より好ましくは0.3~0.7 dl/gであるものである。

15 還元粘度は、AS共重合体0.25 gを精秤し、ジメチルホルムアミド50 mlに2時間かけて溶解させた溶液を、ウペローデ粘度計を用いて30℃の環境で測定したものである。なお、粘度計は溶媒の流下時間が20~100秒のものを用いる。還元粘度は溶媒の流下秒数( $t_0$ )と溶液の流下秒数( $t$ )から次式によって求める。

20 還元粘度( $\eta_{sp}/C$ ) =  $\{(t/t_0) - 1\} / 0.5$

なお、かかるフリーのAS共重合体の割合は、アセトンなどのかかるAS共重合体の良溶媒にABS樹脂を溶解し、その可溶分から採取することが可能である。一方その不溶分(ゲル)が正味のABS共重合体となる。

ABS共重合体においてジエン系ゴム成分にグラフトされたシアン化ビニル化合物および芳香族ビニル化合物の割合(ジエン系ゴム成分の重量に対するかかるグラフト成分の重量の割合)、すなわちグラフト率(重量%)は20~200%が好ましく、より好ましくは20~80%である。

かかるABS樹脂は塊状重合、懸濁重合、乳化重合のいずれの方法で製造され

たものでもよい。より好ましいのは塊状重合法により製造されたABS樹脂である。さらにかかる塊状重合法としては代表的に、化学工学 48巻第6号415頁(1984)に記載された連続塊状重合法(いわゆる東レ法)、並びに化学工学 第53巻第6号423頁(1989)に記載された連続塊状重合法(いわゆる三井東圧法)が例示される。本発明のABS樹脂としてはいずれのABS樹脂も好適に使用される。該ABS樹脂および芳香族ポリカーボネート樹脂をA-1成分として含む樹脂組成物(I)は、より良好な熱安定性を有するため、成形加工温度を高くすることにより薄肉の成形品を得ることが可能となる。またABS樹脂は共重合の方法も一段で共重合しても、多段で共重合してもよい。

- 10 AS樹脂とは、シアニ化ビニル化合物と芳香族ビニル化合物を共重合した熱可塑性共重合体である。かかるシアニ化ビニル化合物としては、前記のものを挙げることができる。特にアクリロニトリルが好ましく使用できる。また芳香族ビニル化合物としては、同様に前記のものが挙げられるが、スチレンおよび $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。AS樹脂中における各成分の割合としては、全体を100重量%とした場合、シアニ化ビニル化合物が5~50重量%、好ましくは15~  
15 35重量%、芳香族ビニル化合物が95~50重量%、好ましくは85~65重量%である。さらにこれらのビニル化合物に、前記の共重合可能な他のビニル系化合物が共重合されたものでもよい。これらの含有割合は、AS樹脂成分中15重量%以下であるものが好ましい。また反応で使用する開始剤、連鎖移動剤等は  
20 必要に応じて、従来公知の各種のものが使用可能である。

かかるAS樹脂は塊状重合、懸濁重合、乳化重合のいずれの方法で製造されたものでもよいが、好ましくは塊状重合によるものである。また共重合の方法も一段での共重合、または多段での共重合のいずれであってもよい。またかかるAS樹脂の還元粘度としては、0.2~1.0dl/gであり、好ましくは0.3~  
25 0.5dl/gである(還元粘度の測定方法は上記に準ずる)。

かかるAS樹脂は、AS樹脂全体100重量%中、アクリロニトリルが15~35重量%、スチレンが85~65重量%の範囲であり、塊状重合により製造され、その還元粘度が0.3~0.5dl/gであるものを好ましく使用できる。

またABS樹脂において、ABS共重合体とAS共重合体とをブレンドする場合それぞれ共重合体における芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物との割合は同一であっても、異なってもよいがより好ましくはほぼ同一であることが好ましい。

- 5 前記AS樹脂およびABS樹脂は、アルカリ（土類）金属量が低減されたものが良好な熱安定性や耐加水分解性などの点からより好適である。スチレン系樹脂中のアルカリ（土類）金属量は、好ましくは100ppm未満であり、より好ましくは80ppm未満であり、さらに好ましくは50ppm未満であり、特に好ましくは10ppm未満である。かかる点からも塊状重合法によるAS樹脂およびABS樹脂（特に三井東圧法）が好適に使用される。さらにかかる良好な良好な熱安定性や耐加水分解性に関連して、AS樹脂およびABS樹脂において乳化剤を使用する場合には、該乳化剤は好適にはスルホン酸塩類であり、より好適にはアルキルスルホン酸塩類である。また凝固剤を使用する場合には、該凝固剤は硫酸または硫酸のアルカリ土類金属塩が好適である。
- 10

- 15 本発明の難燃性樹脂組成物（I）において、前記樹脂成分（A-1成分）中に、加水分解防止剤として微量例えば、0.5重量%以下のケイ酸塩などの無機添加物を配合することができる。かかる無機添加物の配合により、リン酸エステル（B成分）の分解を抑制され、その抑制により樹脂成分の分解も抑制される。

- 本発明の難燃性樹脂組成物（I）は前述したとおり、芳香族ポリカーボネート樹脂およびスチレン系樹脂よりなる樹脂成分（A-1成分）と難燃剤（B成分）とより基本的に構成される。しかしこの樹脂組成物（I）には、さらに顔料としての二酸化チタン、強化剤としての無機充填剤、滴下防止剤としての含フッ素化合物またはその他の添加剤を配合することができる。
- 20

- 樹脂組成物（I）にさらに他の成分を配合した場合の組成物の態様を以下樹脂組成物（I-1）～（I-3）として説明する。
- 25

#### （1）樹脂組成物（I-1）

##### （A）樹脂成分としてのA-1成分

(B) 難燃剤としてのB成分

(C) 顔料としての二酸化チタン (C成分) および

(F) 滴下防止剤としての含フッ素化合物 (F成分)

- よりなり、(i) A-1 およびB成分の合計100重量%当り、A-1成分は6  
5 5～99重量%であり、B成分は1～35重量%であり、(ii) A-1成分およ  
びB成分の合計100重量部当り、C成分は0.05～10重量部およびF成分  
は0～5重量部である難燃性樹脂組成物 (I-1)。

(2) 樹脂組成物 (I-2)

10 (A) 樹脂成分としてのA-1成分

(B) 難燃剤としてのB成分

(D) 強化剤としての無機充填剤 (D成分) および

(F) 滴下防止剤としての含フッ素化合物 (F成分)

- よりなり、(i) A-1成分およびB成分の合計100重量%当り、A-1成分  
15 は65～99重量%であり、B成分は1～35重量%であり、(ii) A-1成分  
およびB成分の合計100重量部当りD成分は1～100重量部およびF成分は  
0～5重量部である難燃性樹脂組成物 (I-2)。

(3) 樹脂組成物 (I-3)

20 (A) 樹脂成分としてのA-1成分

(B) 難燃剤としてのB成分

(C) 顔料としての二酸化チタン (C成分)

(D) 強化剤としての無機充填剤 (D成分)

(E) その他の添加剤 (E成分) および

25 (F) 滴下防止剤としての含フッ素化合物 (F成分)

- よりなり、(i) A-1成分およびB成分の合計100重量%当り、A-1成分  
は65～99重量%であり、B成分は1～35重量%であり、(ii) A-1成分  
およびB成分の合計100重量部当り、C成分は0.08～10重量部、D成分

は1～100重量部、E成分0～10重量部およびF成分0～5重量部である難燃性樹脂組成物（I-3）。

- 前記樹脂組成物（I-1）～（I-3）について、各成分の具体例および各成分の配合割合について以下さらに詳細に説明する。

前記樹脂組成物（I-1）～（I-3）において、樹脂成分（A-1）としての芳香族ポリカーボネート樹脂とスチレン系樹脂、並びに難燃剤としてB成分は、前記樹脂組成物（I）において具体的に説明したものが、そのまま使用されるので、ここではそれらの説明は省略する。

- 10 樹脂組成物（I-1）は樹脂成分（A-1成分）および難燃剤（B成分）の他に、さらに顔料としての二酸化チタン（C成分）を含有し、滴下防止剤として含フッ素化合物（F成分）を任意に含有する。

- 樹脂組成物（I-1）において、(i) A-1成分およびB成分の合計100重量%当り、A-1成分は65～99重量%、好ましくは75～98重量%であり、B成分は1～35重量%、好ましくは2～25重量%である。また(ii) A-1成分およびB成分の合計100重量部当り二酸化チタン（C成分）は0.05～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、特に好ましくは0.1～3重量部であり、含フッ素化合物（F成分）は0～5重量部、好ましくは0.01～1重量部、特に好ましくは0.1～0.8重量部である。

- 20 樹脂組成物（I-2）は、樹脂成分（A-1成分）および難燃剤（B成分）の他に、さらに強化剤としての無機充填剤（D成分）を含有し、滴下防止剤として含フッ素化合物（F成分）を任意に含有する。

- 樹脂組成物（I-2）において、(i) A-1成分およびB成分の合計100重量%当り、A-1成分は65～99重量%、好ましくは75～98重量%であり、B成分は1～35重量%、好ましくは2～25重量%である。また(ii) A-1成分およびB成分の合計100重量部当り、無機充填剤（D成分）は1～100重量部、好ましくは1～50重量部、特に好ましくは2～20重量部であり、含フッ素化合物（F成分）は0～5重量部、好ましくは0.01～1重量部、特

に好ましくは0.1～0.8重量部である。

また樹脂組成物（I-3）は、樹脂成分（A-1成分）および難燃剤（B成分）の他に、さらに顔料としての二酸化チタン（C成分）および強化剤としての無機充填剤（D成分）を含有し、滴下防止剤としての含フッ素化合物（F成分）

- 5 およびその他の添加剤（E成分）を任意に含有している。

- 樹脂組成物（I-3）において、（i）A-1成分およびB成分の合計100重量%当り、A-1成分は6.5～99重量%、好ましくは7.5～98重量%であり、B成分は1～35重量%、好ましくは2～25重量%である。また（ii）A-1成分およびB成分の合計100重量部当り二酸化チタン（C成分）は0.0
- 10 5～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、特に好ましくは0.1～3重量部であり、無機充填剤（D成分）は1～100重量部、好ましくは1～50重量部、特に好ましくは2～20重量部であり、含フッ素化合物（F成分）は0～5重量部、好ましくは0.01～1重量部、特に好ましくは0.1～8重量部であり、その他の添加剤（E成分）は0～10重量部、好ましくは0～0.8重量部、
- 15 特に好ましくは0～6重量部である。

次に樹脂組成物（I-1）～（I-3）において、配合される樹脂成分（A-1）および難燃剤（B成分）以外の成分について詳細に説明する。

顔料としての二酸化チタン（C成分）は、結晶形がアナタース型、ルチル型のいずれのものでもよく、それらは必要に応じて混合して使用することもできる。

- 20 初期の機械特性や長期耐候性の点でより好ましいのはルチル型である。なお、ルチル型結晶中にアナタース型結晶を含有するものでもよい。さらにTiO<sub>2</sub>の製法は硫酸法、塩素法、その他種々の方法によって製造された物を使用できるが、塩素法がより好ましい。二酸化チタン（C成分）は、特にその形状を限定するものではないが粒子状のものがより好適である。二酸化チタンの平均粒子径は、0.
- 25 01～0.4 μmが好ましく、0.1～0.3 μmがより好ましく、0.15～0.25 μmがさらに好ましい。かかる平均粒子径は電子顕微鏡観察から、画像処理装置により測定される面積から算出される円相当径を個々の粒子径として算出し、該粒子径の重量平均より算出される（比重は一定と仮定する）。

二酸化チタン（C成分）は、そのまま使用することもできるが、好ましくは表面処理剤で被覆したものが使用される。好ましい表面処理剤は、無機表面処理剤であり、特に酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ ）で表面処理したものが優れている。この $Al_2O_3$ で表面処理した二酸化チタンは、 $TiO_2$ 含有割合が89～98重量%であり、無機表面処理剤である $Al_2O_3$ 含有割合が0.5～4.5重量%のものである（なお、ここで二酸化チタン（C成分）中の二酸化チタン成分を“ $TiO_2$ ”と表記し、表面処理剤を含む顔料全体について“二酸化チタン顔料”と表記する）。

$TiO_2$ 表面への $Al_2O_3$ 表面処理剤の被覆は、通常行われている種々の方法によって行うことができる。例えば以下の①～⑧の工程から製造される。すなわち、①乾式粉碎後の未処理 $TiO_2$ を水性スラリーとする、②該スラリーを湿式粉碎して微粒化する、③微粒スラリーを採取する、④該微粒スラリーにアルミニウム塩の水溶性化合物を添加する、⑤中和してアルミニウムの含水酸化物で $TiO_2$ 表面の被覆をする、⑥副生物の除去、スラリーpHの調整、濾過、および純水洗浄を行う、⑦洗淨済みケーキを乾燥する、⑧該乾燥物をジェットミル等で粉碎する、などの方法が挙げられる。かかる方法以外にも例えば $TiO_2$ 粒子に活性なアルミニウム化合物を気相中で反応させる方法が挙げられる。さらに $TiO_2$ 表面への $Al_2O_3$ 表面処理剤の被覆においては、表面処理後に焼成を行うこと、表面処理後に再度表面処理を行うこと、および表面処理後に焼成し再度表面処理を行うことがいずれも可能である。

また $TiO_2$ の表面処理はアルミニウムの酸化物以外にも、シリコン、チタン、ジルコニウム、アンチモン、スズ、亜鉛などの各種金属の酸化物による表面処理が可能である。中でもシリコン、すなわち $SiO_2$ による表面処理が好適である。またかかる表面処理は高密度な処理および低密度（多孔質）な処理のいずれも選択できる。

二酸化チタン（C成分）は、 $TiO_2$ 含有割合が97重量%以下が好ましく、96重量%以下がより好ましい。またC成分の二酸化チタン顔料は、 $TiO_2$ 含有割合が90重量%以上が好ましく、91重量%以上がより好ましく、92重

量%以上がさらに好ましい。最も好適な $TiO_2$ 含有割合は92～96重量%の範囲である。

さらに、二酸化チタン（C成分）は、 $Al_2O_3$ 含有割合が4重量%以下が好ましく、3.8重量%以下がより好ましい。また二酸化チタン（C成分）は、 $Al_2O_3$ 含有割合が1.5重量%以上が好ましく、2.5重量%以上がより好ましい。最も好適な $Al_2O_3$ 含有割合は2.5～3.8重量%の範囲である。

$TiO_2$ の含有割合が上記下限を下回る場合には耐湿熱性が低下する。 $Al_2O_3$ の含有割合が上記下限を下回る場合には組成物の耐衝撃性などが低下しやすく、色相などにも劣る。また $Al_2O_3$ の含有割合が多すぎる場合には難燃性に劣る場合がある。

二酸化チタン（C成分）は有機化合物で表面処理されていてもよい。かかる表面処理剤としては、ポリオール系、アミン系、およびシリコン系などの各種処理剤を使用することができる。ポリオール系表面処理剤としては、例えばペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、およびトリメチロールプロパンなどが挙げられ、アミン系表面処理剤としては、例えばトリエタノールアミンの酢酸塩、およびトリメチロールアミンの酢酸塩などが挙げられ、シリコン系表面処理剤としては、例えばアルキルクロロシラン（トリメチルクロロシランなど）、アルキルアルコキシシラン（メチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシランなど）、およびアルキルヒドロジェンポリシロキサン（メチルヒドロジェンポリシロキサンなど）などを挙げるることができる。かかる有機化合物の適度な表面処理は、分散性を良好にし耐加水分解性を効率よく向上することが可能となるため、好ましいものである。表面処理される有機化合物の量は、C成分100重量%当り1重量%以下が好ましく、0.6重量%以下がさらに好ましく、0.4重量%以下がさらに好ましい。一方下限としては0.05重量%以上が挙げられる。なお、有機化合物の表面処理剤は、本発明の樹脂組成物の原材料を溶融混練などして混合し組成物を製造する際に別途添加し、結果として二酸化チタン顔料表面に処理がなされる態様であってもよい。

強化剤としての無機充填剤（D成分）としては、例えば、タルク、ワラストナ

- イト、マイカ、クレー、モンモンリロナイト、スメクタイト、カオリン、炭酸カルシウム、ガラスファイバー、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスミルドファイバー、ガラスフレーク、炭素繊維、炭素フレーク、カーボンビーズ、カーボンミルドファイバー、金属フレーク、金属繊維、金属コートガラスファイバー、
- 5 金属コート炭素繊維、金属コートガラスフレーク、シリカ、セラミック粒子、セラミック繊維、セラミックバルーン、アラミド粒子、アラミド繊維、ポリアリレート繊維、グラファイト、チタン酸カリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、塩基性硫酸マグネシウムなどの各種ウイスキーなどが挙げられる。これらの強化フィラーは1種もしくは2種以上を併用して含むものであってもよい。
- 10 中でも良好な機械的強度を得られるフィラーとして、タルク、マイカ、ワラストナイト、ガラスファイバー、ガラスミルドファイバー、ガラスフレーク、炭素繊維および金属コート炭素繊維よりなる群から選ばれた少なくとも1種が好ましく、タルク、マイカ、ワラストナイト、ガラスファイバー、ガラスミルドファイバーおよびガラスフレークよりなる群から選ばれた少なくとも1種が特に好ましい。
- 15 い。
- 無機充填剤（D成分）を含む態様は次の理由で好ましい。すなわち、樹脂組成物中に無機充填剤を含む場合、その充填剤周囲の樹脂は高い応力を有することが多く、かかる応力の高い部分は樹脂の劣化が促進されやすい。したがって充填剤含む樹脂組成物ほど樹脂の劣化による強度低下などが顕著な場合がある。なお、
- 20 特開2000-072962号に開示されている通り、ケイ酸塩系の充填材は耐加水分解性を改良する。よってかかる場合には二酸化チタン（C成分）の効果は顕著ではないものの、良好な特性を有することには変わりない。一方で改良効果のない、炭素繊維や金属コート炭素繊維などの充填材では、耐加水分解性の改良効果が大きく好ましい組合せといえる。
- 25 かかる理由から充填剤（D成分）としては、耐加水分解性が良好である点でタルク、ワラストナイト、マイカ、ガラスファイバー、ガラスミルドファイバーなどのケイ酸塩系の充填剤、殊に、面衝撃強度の保持性を指標とした耐加水分解性が良好になる点で、微粒子であるタルク、ワラストナイトが好適であり、特にワ

ラストナイトは成形品表面の耐擦傷性の低下を抑制できるフィラーとして好適に使用することができる。かかる特性は大型かつ無塗装の成形品においてより好適に必要とされる特性であり、したがってかかるワラストナイトを含む本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、好適な大型かつ無塗装の成形品を提供する。一方で

- 5 耐加水分解性の改良効果が大きくなる点で炭素繊維、金属コート炭素繊維が好ましく挙げられる。

充填剤（D成分）を配合する場合、充填剤の折れを抑制するための折れ抑制剤を含むことができる。折れ抑制剤はマトリックス樹脂と充填剤との間の密着性を阻害し、熔融混練時に充填剤に作用する応力を低減して充填剤の折れを抑制する。

- 10 折れ抑制剤の効果としては①剛性向上（充填剤のアスペクト比が大きくなる）、②靱性向上（マトリックス樹脂の靱性を発揮しやすい、特に靱性の良好な芳香族ポリカーボネート樹脂を主体とする場合に有効）、③導電性の向上（導電性フィラーの場合）などを挙げることができる。折れ抑制剤は具体的には、（i）樹脂と親和性の低い化合物を充填剤の表面に直接被覆した場合の該化合物、および
- 15 （ii）樹脂と親和性の低い構造を有し、かつ充填剤の表面と反応可能な官能基を有する化合物である。

樹脂と親和性の低い化合物としては各種の滑剤を代表的に挙げることができる。滑剤としては例えば、鉱物油、合成油、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、ポリオルガノシロキサン（シリコーンオイル、シリコーンゴムなど）、オレフィン系ワックス（パラフィンワックス、ポリオレフィンワックスなど）、ポリアル

20 キレングリコール、フッ素化脂肪酸エステル、トリフルオロクロロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレングリコールなどのフッ素オイルなどが挙げられる。

樹脂と親和性の低い化合物を充填剤の表面に直接被覆する方法としては、（1）該化合物を直接、または該化合物の溶液や乳化液を充填剤に浸漬する方法、（2）該化合物の蒸気中または粉体中に充填剤を通過させる方法、（3）該化合物の粉体などを充填剤に高速で照射する方法、（4）充填剤と該化合物を擦り付けるメカノケミカル的方法などを挙げることができる。

樹脂と親和性の低い構造を有し、かつ充填剤の表面と反応可能な官能基を有す

る化合物としては、各種の官能基で修飾された上記の滑剤を挙げる事ができる。かかる官能基としては例えばカルボキシル基、カルボン酸無水物基、エポキシ基、オキサゾリン基、イソシアネート基、エステル基、アミノ基、アルコキシシリル基などを挙げる事ができる。

- 5 好適な折れ抑制剤の1つは、炭素数5以上のアルキル基が珪素原子に結合したアルコキシシラン化合物である。かかる珪素原子に結合したアルキル基の炭素数は好ましくは5～60、より好ましくは5～20、さらに好ましくは6～18、特に好ましくは8～16である。アルキル基は1または2が好適であり、特に1が好ましい。またアルコキシ基としてはメトキシ基およびエトキシ基が好適に例
- 10 示される。かかるアルコキシシラン化合物は、強化フィラー表面に対する反応性が高く被覆効率に優れる点で好ましい。したがってより微細な強化フィラーにおいて好適である。

- 好適な折れ抑制剤の1つは、カルボキシル基、およびカルボン酸無水物基から選択された少なくとも1種の官能基を有するポリオレフィンワックスである。分
- 15 子量としては重量平均分子量で500～20,000が好ましく、より好ましくは1,000～15,000である。かかるポリオレフィンワックスにおいて、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基の量としては、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選択される少なくとも1種の官能基を有する滑剤1g当り0.05～10meq/gの範囲が好ましく、より好ましくは0.1～6me
- 20 q/gであり、さらに好ましくは0.5～4meq/gである。他の官能基の場合もカルボキシル基と同程度含まれていることが好ましい。

- 折れ抑制剤として特に好ましいものとして $\alpha$ -オレフィンと無水マレイン酸との共重合体を挙げる事ができる。かかる共重合体は、常法に従いラジカル触媒の存在下に、熔融重合あるいはバルク重合法で製造することができる。ここで
- 25  $\alpha$ -オレフィンとしてはその炭素数が平均値として10～60のものを好ましく挙げる事ができる。 $\alpha$ -オレフィンとしてより好ましくはその炭素数が平均値として16～60、さらに好ましくは25～55のものを挙げる事ができる。折れ抑制剤は樹脂組成物中のA-1成分およびB成分の合計100重量部当り、0.

0.1～2重量部が好ましく、0.05～1.5重量部がより好ましく、0.1～0.8重量部がさらに好ましい。

本発明の樹脂組成物は、燃焼時の熔融滴下を防止し成形品における難燃性をさらに向上させるため、滴下防止剤として含フッ素化合物（F成分）を含むことが  
5 好ましい。

好ましい含フッ素化合物（F成分）としては、フィブリル形成能を有する含フッ素ポリマーを挙げることができ、かかるポリマーとしてはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン共重合体（例えば、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、など）、米国特許第4379910号明  
10 細書に示されるような部分フッ素化ポリマー、フッ素化ジフェノールから製造されるポリカーボネート樹脂などを挙げることかできる。中でも好ましくはポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEと称することがある）である。

フィブリル形成能を有するPTFEの分子量は極めて高い分子量を有し、せん断力などの外的作用によりPTFE同士を結合して繊維状になる傾向を示すもの  
15 である。その分子量は、標準比重から求められる数平均分子量において100万～1000万、より好ましく200万～900万である。かかるPTFEは、固体形状の他、水性分散液形態のものも使用可能である。またかかるフィブリル形成能を有するPTFEは樹脂中での分散性を向上させ、さらに良好な難燃性および機械的特性を得るために他の樹脂との混合形態のPTFE混合物を使用するこ  
20 とも可能である。

かかるフィブリル形成能を有するPTFEの市販品としては例えば三井・デュポンフロロケミカル（株）のテフロン6J、ダイキン工業（株）のポリフロンMPA FA500、F-201Lなどを挙げることができる。PTFEの水性分散液の市販品としては、旭アイシーアイフロロポリマーズ（株）製のフルオンA  
25 D-1、AD-936、ダイキン工業（株）製のフルオンD-1、D-2、三井・デュポンフロロケミカル（株）製のテフロン30Jなどを代表として挙げる  
ことができる。

混合形態のPTFEとしては、（1）PTFEの水性分散液と有機重合体の水

- 性分散液または溶液とを混合し共沈殿を行い共凝集混合物を得る方法（特開昭60-258263号公報、特開昭63-154744号公報などに記載された方法）、（2）PTFEの水性分散液と乾燥した有機重合体粒子とを混合する方法（特開平4-272957号公報に記載された方法）、（3）PTFEの水性分散液と有機重合体粒子溶液を均一に混合し、かかる混合物からそれぞれの媒体を同時に除去する方法（特開平06-220210号公報、特開平08-188653号公報などに記載された方法）、（4）PTFEの水性分散液中で有機重合体を形成する単量体を重合する方法（特開平9-95583号公報に記載された方法）、および（5）PTFEの水性分散液と有機重合体分散液を均一に混合後、さらに該混合分散液中でビニル系単量体を重合し、その後混合物を得る方法（特開平11-29679号などに記載された方法）により得られたものが使用できる。これらの混合形態のPTFEの市販品としては、三菱レイヨン（株）の「メタブレン A3000」（商品名）、およびGEスペシャリティーケミカルズ社製「BLENDEX B449」（商品名）などを挙げる事ができる。
- 15 混合形態におけるPTFEの割合としては、PTFE混合物100重量%中、PTFEが1～60重量%が好ましく、より好ましくは5～55重量%である。PTFEの割合がかかる範囲にある場合は、PTFEの良好な分散性を達成することができる。

- 本発明の樹脂組成物（I）は、樹脂組成物（I-1）～（I-3）を含めて本発明の目的を損なわない範囲で、C成分、D成分およびF成分以外の他の添加剤（E成分）を配合することができる。
- 20

- 他の添加剤（E成分）としては、例えば衝撃改質剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、帯電防止剤、難燃助剤、核剤、抗菌剤、滑剤、着色剤、蛍光増白剤などが挙げられるが、これらはそれ自体樹脂の添加剤として知られたものから選択することができる。
- 25

他の添加剤（E成分）として使用することができる前記の各種添加剤のうち、そのいくつかについて具体的化合物を以下に説明する。

衝撃改質剤としては、種々の弾性重合体を挙げる事ができる。以下にその具

- 体例を示すが、A-1成分として例示したスチレン系樹脂の範疇に属するものは、この衝撃改質剤には含まないことにする。すなわち衝撃改質剤としては、ガラス転移温度が10℃以下、好ましくは-10℃以下、より好ましくは-30℃以下であるゴム成分と、該ゴム成分と共重合可能な単量体成分とを共重合した重合体
- 5 のうち、上記A-1成分中のスチレン系樹脂以外のものをいう。ゴム成分としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ジエン系共重合体（例えば、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、並びにアクリル・ブタジエンゴム（アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルとブタジエンとの共重合体）など）、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体（例えば、エチレン・プロ
- 10 ピレンランダム共重合体およびブロック共重合体、エチレン・ブテンのランダム共重合体およびブロック共重合体など）、エチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体（例えばエチレン・メタクリレート共重合体、およびエチレン・ブチルアクリレート共重合体など）、エチレンと脂肪族ビニルとの共重合体（例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合体など）、エチレンとプロピレンと非共役ジエ
- 15 ンターポリマー（例えば、エチレン・プロピレン・ヘキサジエン共重合体など）、アクリルゴム（例えば、ポリブチルアクリレート、ポリ（2-エチルヘキシルアクリレート）、およびブチルアクリレートと2-エチルヘキシルアクリレートとの共重合体など）、並びにシリコーン系ゴム（例えば、ポリオルガノシロキサンゴム、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレートゴ
- 20 ム成分とからなるIPN型ゴム；すなわち2つのゴム成分が分離できないように相互に絡み合った構造を有しているゴム、およびポリオルガノシロキサンゴム成分とポリイソブチレンゴム成分からなるIPN型ゴムなど）が挙げられる。

- かかるゴム成分に共重合される単量体成分としては、シアン化ビニル化合物、（メタ）アクリル酸エステル化合物、（メタ）アクリル酸化合物などが好適に挙
- 25 げられる。その他の単量体成分としては、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有メタクリル酸エステル、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、イタコン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン

酸およびその無水物等を挙げることができる。

より具体的には、MB（メチルメタクリレート-ブタジエン）重合体、MA（メチルメタクリレート-アクリルゴム）重合体、メチルメタクリレート-アクリル・ブタジエンゴム共重合体、メチルメタクリレート-（アクリル・シリコーンIPNゴム）重合体などを挙げることができる。

その他の衝撃改質剤としては、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなど各種の熱可塑性エラストマーが挙げられる。

衝撃改質剤として使用する場合、通常ゴム成分の割合は上記弾性重合体中40  
10 ～95重量%であり、より好ましくは50～85重量%である。同様に熱可塑性エラストマーの場合ソフトセグメントの割合は通常40～95重量%であり、より好ましくは50～85重量%である。

さらにその他衝撃改質剤としては、ポリエチレン、ポリオルガノシロキサン、およびオレフィン類と不飽和カルボン酸エステルとの共重合体などを挙げること  
15 ができる。衝撃改質剤は単独での使用、および2種以上を組み合わせた使用のいずれも選択できる。衝撃改質剤はA-1成分とB成分の合計100重量部あたり、好ましくは10重量部以下であり、8重量部以下が好ましく、6重量部以下がより好ましい。一方、A-1成分においては、該A-1成分中にMBS樹脂を含有しない場合には、衝撃改質剤を含有することが面衝撃強度などの耐衝撃性の点か  
20 らは好ましい。かかる場合には衝撃改質剤はA成分とB成分の合計100重量部あたり、好ましくは0.5重量部以上、より好ましくは1重量部以上含有される。

熱安定剤としてはリン系熱安定剤が挙げられ、ホスファイト化合物およびホスフェート化合物が好ましく使用される。ホスファイト化合物としては、例えばトリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（2，4-  
25 -ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニ

ルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト等のホスファイト化合物が挙げられる。これらのうち、熱安定性の観点からトリリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイトが好ましく使用される。

一方、熱安定剤として使用されるホスフェート化合物としては、例えばトリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロルフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート等が挙げられ、なかでもトリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェートが好ましい。

さらにその他の熱安定剤としては、テトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4，4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4，3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-3，3'-ビフェニレンジホスホナイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4-ビフェニレンジホスホナイト等のホスホナイト化合物も、熱安定性の観点から好ましく使用することができる。前記熱安定剤は、1種もしくは2種以上を併用してよい。

酸化防止剤としては、フェノール系化合物が挙げられ、具体的には例えばトリエチレングリコール-ビス（3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、1，6-ヘキサンジオール-ビス（3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、ペンタエリスリトール-テトラキス（3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、オクタデシル-3-（3，5-ジ-

- tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、N, N-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマイド)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネート-ジエチルエステル、トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、3, 9-ビス {1, 1-ジメチル-2- $[\beta$ -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ]. エチル} -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン等が挙げられる。
- 10 紫外線吸収剤としては、例えば2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンに代表されるベンゾフェノン系紫外線吸収剤、および例えば2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス [4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール]、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールおよび2-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾールに代表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が例示される。さらに2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-ヘキシルオキシフェノール、2-(4, 6-ビス (2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-ヘキシルオキシフェノールなどのヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤、並びにビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート等のヒンダードアミン系の光安定剤も使用することが可能である。これらは1種もしくは2種以上を併用して使用することができる。
- 25

また離型剤としては、オレフィン系ワックス、シリコンオイル、オルガノポリシロキサン、一価または多価アルコールの高級脂肪酸エステル、パラフィンワ

ックス、蜜蝋等が挙げられる。前記リン系熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、および離型剤、並びに着色剤などの他の添加剤は、芳香族ポリカーボネート樹脂に対して適用される公知の量を、E成分の上限に基いて配合することができる。

- 5 次に本発明の難燃樹脂組成物（II）について説明する。

この樹脂組成物（II）は、樹脂組成物（I）に比べて、樹脂成分が異なるが難燃剤（B成分）は共通している。すなわち、樹脂組成物（II）は、

- （A）ポリフェニレンエーテル樹脂20～80重量%およびポリスチレン80～20重量%よりなる樹脂成分（A-2成分）および
- 10 （B）前記式（I）で表されるリン酸エステルよりなる難燃剤（B成分）、但し該リン酸エステルは、その100重量%中、縮合度 $n=0$ の成分3重量%以下、 $n=1$ の成分86.5～98.5重量%、 $n=2$ の成分1～9重量%および $n\geq 3$ の成分1.5重量%以下であり、かつ $n=0$ の成分を除いて算出される重量平均縮合度 $N$ が1.01～1.10の範囲である、
- 15 よりなり、かつA-2成分およびB成分の合計100重量%当り、A-2成分は65～99重量%でありB成分は1～35重量%の組成である難燃性樹脂組成物（II）である。

- 前記樹脂組成物（II）において、難燃剤（B成分）としてのリン酸エステルは、前記式（I）で表されかつその100重量%中、縮合度 $n=0$ の成分2.5重
- 20 量%以下、 $n=1$ の成分89.5～98.5重量%、 $n=2$ の成分1～7重量%および $n\geq 3$ の成分1重量%以下であり、かつ $n=0$ の成分を除いて算出される重量平均縮合度 $N$ が1.01～1.09の範囲であるものが好適である。

- また樹脂組成物（II）において、樹脂成分（A-2成分）は、ポリフェニレンエーテル樹脂25～70重量%およびポリスチレン75～30重量%よりなるの
- 25 が好適である。

樹脂成分（A-2成分）中のポリフェニレンエーテル樹脂とは、フェニレンエーテル構造を有する核置換フェノールの重合体または共重合体（以下単に“PPE重合体”と称する場合がある）である。

フェニレンエーテル構造を有する核置換フェノールの重合体の代表例としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジ-n-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1, 4-フェニレン)エーテル等が挙げられる。この中で、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルが特に好ましい。

フェニレンエーテル構造を有する核置換フェノールの共重合体の代表例としては、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールとo-クレゾールとの共重合体あるいは2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールおよびo-クレゾールとの共重合体等がある。

上記のPPE重合体の製造方法は特に限定されるものではないが例えば米国特許4, 788, 277号明細書(特願昭62-77570号)に記載されている方法に従って、ジブチルアミンの存在下に、2, 6-キシレノールを酸化カップリング重合して製造することができる。

また、ポリフェニレンエーテル樹脂の分子量および分子量分布も種々のものが使用可能であるが、分子量としては、0.5 g/dlクロロフォルム溶液、30℃における還元粘度が0.20~0.70 dl/gの範囲が好ましく、0.30~0.55 dl/gの範囲がより好ましい。

また、ポリフェニレンエーテル樹脂中には、本発明の主旨に反しない限り、従来ポリフェニレンエーテル樹脂中に存在させてもよいことが提案されている他の種々のフェニレンエーテルユニットを部分構造として含んでいても構わない。少量共存させることが提案されているものの例としては、特開昭63-12698

号公報および特開昭63-301222号公報に記載されている、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや、2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等が挙げられる。また、ポリフェニレンエーテル樹脂の主鎖中にジフェノキノン等が少量結合したものも含まれる。

樹脂組成物(II)において、樹脂成分(A-2成分)中のポリスチレンは、スチレンを主たる単量体として得られた樹脂であり、ポリスチレン樹脂(PS樹脂)および耐衝撃性ポリスチレン(HIPS樹脂)をいう。

本発明の難燃性樹脂組成物(II)は、前述したとおり、ポリフェニレンエーテル樹脂およびスチレン樹脂よりなる樹脂成分(A-2成分)と難燃剤(B成分)とより基本的に構成される。しかしこの樹脂組成物(II)には、さらに顔料としての二酸化チタン、強化剤としての無機充填剤またはその他の添加剤を配合することができる。

樹脂組成物(II)にさらに他の成分を配合した場合の組成物の態様を以下樹脂組成物(II-1)~(II-3)として説明する。

(1) 樹脂組成物(II-1)

(A) 樹脂成分としてのA-2成分

(B) 難燃剤としてのB成分および

(C) 顔料としての二酸化チタン(C成分)

よりなり、(i) A-2およびB成分の合計100重量%当り、A-2成分は65~99重量%であり、B成分は1~35重量%であり、(ii) A-2成分およびB成分の合計100重量部当り、C成分は0.05~10重量部である難燃性樹脂組成物(II-1)。

(2) 樹脂組成物(II-2)

(A) 樹脂成分としてのA-2成分

(B) 難燃剤としてのB成分および

## (D) 強化剤としての無機充填剤 (D成分)

よりなり、(i) A-2成分およびB成分の合計100重量%当り、A-2成分は65~99重量%であり、B成分は1~35重量%であり、(ii) A-2成分およびB成分の合計100重量部当りD成分は1~100重量部である難燃性樹脂組成物 (II-2)。

## (3) 樹脂組成物 (II-3)

## (A) 樹脂成分としてのA-2成分

## (B) 難燃剤としてのB成分

10 (C) 顔料としての二酸化チタン (C成分) および

## (D) 強化剤としての無機充填剤 (D成分)

よりなり、(i) A-2成分およびB成分の合計100重量%当り、A-2成分は65~99重量%であり、B成分は1~35重量%であり、(ii) A-2成分およびB成分の合計100重量部当り、C成分は0.05~10重量部およびD成分は1~100重量部である難燃性樹脂組成物 (II-3)。

前記樹脂組成物 (II-1) ~ (II-3) について、各成分の具体例および各成分の配合割合について以下さらに詳細に説明する。

前記樹脂組成物 (II-1) ~ (II-3) において、樹脂成分 (A-2) としてのポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン、並びに難燃剤としてのB成分は、前記樹脂組成物 (II) において具体的に説明したものが、そのまま使用されるので、ここではそれらの説明は省略する。

樹脂組成物 (II-1) は、樹脂成分 (A-2成分) および難燃剤 (B成分) の他に、さらに顔料として二酸化チタン (C成分) を含有する。樹脂組成物 (II-1) において、(i) A-2成分とB成分の合計100重量%当り、A-2成分は65~99重量%、好ましくは75~98重量%であり、B成分は1~35重量%、好ましくは2~25重量%である。また (ii) A-2成分およびB成分の合計100重量部当り、二酸化チタン (C成分) は0.05~10重量部、好ま

しくは0.1～8重量部、特に好ましくは0.1～5重量部である。

樹脂組成物(II-2)は、樹脂成分(A-2成分)および難燃剤(B成分)の他に、さらに強化剤としての無機充填剤(D成分)を含有する。樹脂組成物(II-2)において、(i) A-2成分およびB成分の合計100重量%当り、A-2成分は65～99重量%、好ましくは75～98重量%であり、B成分は1～35重量%、好ましくは2～25重量%である。また(ii) A-2成分およびB成分の合計100重量部当り、D成分は1～100重量部、好ましくは1～50重量部、特に好ましくは2～40重量部である。

樹脂組成物(II-3)は、樹脂成分(A-2成分)および難燃剤(B成分)の他に、さらに顔料としての二酸化チタン(C成分)および強化剤としての無機充填剤(D成分)を含有する。樹脂組成物(II-3)において、(i) A-2成分およびB成分の合計100重量%当り、A-2成分は65～99重量%、好ましくは75～98重量%であり、B成分は1～35重量%、好ましくは2～25重量%である。また(ii) A-2成分およびB成分の合計100重量部当り、C成分は0.05～10重量部、好ましくは0.1～8重量部、特に好ましくは0.1～5重量部であり、D成分は1～100重量部、好ましくは1～50重量部、特に好ましくは2～40重量部である。

前記した樹脂組成物(II-1)～(II-3)において、配合される樹脂成分(A-2成分)および難燃剤(B成分)以外の成分について説明する。顔料としての二酸化チタン(C成分)および強化剤としての無機充填剤(D成分)は、前述した樹脂組成物(I-1)～(I-3)において説明したものと同一種類のものが使用され、また好ましいものも同様に好ましい。従ってここでは、C成分およびD成分の具体例の説明は省略する。また樹脂組成物(II)には、(II-1)～(II-3)も含めて、他の添加剤(E成分)を配合することができる。他の添加剤(E成分)の種類並びに配合割合は、前記樹脂組成物(I-1)～(I-3)において説明したものと実質的に同じであるのでここでは説明を省略する。

本発明の難燃性樹脂組成物(I)または(II)を製造するには、任意の方法が採用される。例えばA成分およびB成分、さらに任意に他の成分を、V型ブレン

ダー、ヘンシェルミキサー、メカノケミカル装置、押出混合機などの予備混合手段を用いて十分に混合した後、必要な場合には押出造粒器やブリケットティングマシーンなどにより造粒を行い、その後ベント式二軸ルーダーに代表される熔融混練機で熔融混練、およびペレタイザー等の機器によりペレット化する方法が挙げられる。

他に、各成分をそれぞれ独立にベント式二軸ルーダーに代表される熔融混練機に供給する方法や、各成分の一部を予備混合した後、残りの成分と独立に熔融混練機に供給する方法なども挙げられる。予備混合する方法としては例えば、A成分としてパウダーの形態を有するものを含む場合、かかるパウダーの一部と配合する添加剤とをブレンドして、パウダーで希釈した添加剤のマスターバッチとする方法が挙げられる。

さらに一成分を独立に熔融押出機の途中から供給する方法なども挙げられる。なお、配合する成分に液状のものがある場合には、熔融押出機への供給にいわゆる液注装置、または液添装置を使用することができる。かかる液注装置、または液添装置は加温装置が設置されているものが好ましく使用される。これら熔融混練に際しての加熱温度は、通常240～340℃の範囲で選ばれる。

本発明の難燃性樹脂組成物は、通常かかるペレットを射出成形して成形品を得ることにより各種製品を製造することができる。かかる射出成形においては、通常のコールドランナー方式の成形法だけでなく、ホットランナー方式の成形法も可能である。かかる射出成形においては、通常の成形方法だけでなく、適宜目的に応じて、射出圧縮成形、射出プレス成形、ガスアシスト射出成形、発泡成形（超臨界流体の注入によるものを含む）、インサート成形、インモールドコーティング成形、断熱金型成形、急速加熱冷却金型成形、二色成形、サンドイッチ成形、および超高速射出成形などの射出成形法を用いて成形品を得ることができる。これら各種成形法の利点は既に広く知られるところである。

そして本発明の難燃性樹脂組成物は、薄肉成形性に優れるものである。特にリブ構造を有する成形品においてもリブ先端部での樹脂のガスヤケ、転写不良などの成形不良を低減することが可能である。特に、該リブの基部の厚みを $t_1$ 、リ

ブ先端の厚みを  $t_2$ 、リブの高さを  $h$  をしたとき、 $t_1$ 、 $t_2$ 、 $h$  がそれぞれ、 $0.8 \leq t_1 \leq 2.5$  (mm) (好ましくは  $1.0 \leq t_1 \leq 2.0$  (mm))、 $0.4 \leq t_2 \leq 2.0$  (mm) (好ましくは  $0.5 \leq t_2 \leq 1.8$  (mm))、 $1.0 \leq h \leq 5.0$  (mm) である構造を有する射出成形品である場合、特に本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は有効である。さらに好ましくは、該リブが、 $0.8 \leq t_1 \leq 2.5$  (mm) (好ましくは  $1.0 \leq t_1 \leq 2.0$  (mm))、 $0.4 \leq t_2 \leq 2.0$  (mm) (好ましくは  $0.5 \leq t_2 \leq 1.8$  (mm))、 $2.0 \leq h \leq 5.0$  (mm) である構造を有する射出成形品である場合、本発明の難燃性樹脂組成物はさらに有効である。

- 10 本発明の難燃性樹脂組成物は、超高速射出成形に対する適性にも優れるものである。該成形法は通常の射出成形法に比較してガスヤケや転写不良などの外観不良が生じやすい場合がある。本発明によれば本発明の難燃性樹脂組成物を  $200 \text{ mm/sec}$  以上の、好ましくは  $300 \text{ mm/sec}$  以上の射出速度で金型内に充填することにより形成された射出成形品においても良好な流動性、外観を有する成形品を提供することが可能である。なお、超高速射出成形法とガスアシスト成形、インサート成形、断熱金型成形、急速加熱冷却金型成形、二色成形、サンドイッチ成形などを適宜組み合わせることも可能である。

- また本発明の難燃性樹脂組成物は、押出成形により各種異形押出成形品、シート、フィルムなどの形で使用することもできる。またシート、フィルムの成形にはインフレーション法や、カレンダー法、キャスト法なども使用可能である。さらに特定の延伸操作をかけることにより熱収縮チューブとして成形することも可能である。また本発明の樹脂組成物を回転成形やブロー成形などにより中空成形品とすることも可能である。

- 本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の特に好適な用途としては、例えばOA機器や家電製品の外装材に好適なものである。特にパソコン、ノートパソコン、ゲーム機（家庭用ゲーム機、業務用ゲーム機、パチンコ、およびスロットマシンなど）、ディスプレイ装置（CRT、液晶、プラズマ、プロジェクタ、および有機ELなど）、並びにプリンター、コピー機、スキャナーおよびファックス（こ

これらの複合機を含む)などの外装材において好適である。殊に難燃性樹脂組成物(I)は、これらの外装材に好適であり、特にノートパソコン、ディスプレイ装置、ゲーム機およびコピー機やそれらの複合機などの大型製品の外装材に好適である。特に難燃性樹脂組成物(I)は、前記した条件を満足するリブを有するこ  
5 れら外装材に好適である。さらに無機充填剤(D成分)としてワラストナイトを使用した難燃性樹脂組成物(I)は、表面の耐傷付き性が良好であることから無塗装の大型製品の外装材に好適な特性を有する。したがって本発明によれば、無機充填剤(D成分)としてワラストナイトを使用した難燃性樹脂組成物(I)からなる無塗装の外装材が提供され、より好適には該外装材は前記した条件を満足  
10 するリブを有する外装材が提供され、さらに好適にはノートパソコン、ディスプレイ装置、ゲーム機およびコピー機やそれらの複合機などのかかる外装材が提供される。

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、その他幅広い用途に有用であり、例えば、携帯情報端末(いわゆるPDA)、携帯電話、携帯書籍(辞書類等)、携帯テ  
15 レビ、記録媒体(CD、MD、DVD、次世代高密度ディスク、ハードディスクなど)のドライブ、記録媒体(ICカード、スマートメディア、メモリースティックなど)の読取装置、光学カメラ、デジタルカメラ、パラボラアンテナ、電動工具、VTR、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器、電子レンジ、音響機器、照明機器、冷蔵庫、エアコン、空気清浄機、マイナスイオン発生器、およびタイ  
20 プライターなどを挙げることができ、これらの外装材などの各種部品に本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物から形成された樹脂製品を使用することができる。またその他の樹脂製品としては、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、インストルメンタルパネル、センターコンソールパネル、ディフレクター部品、カーナビゲーション部品、カーオーディオビジュアル部品などの車両  
25 用部品を挙げることができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例において使用したリブを有する成形品の表側斜視概要図である

(外形寸法：縦178mm×横245mm×厚み2mm)。

#### 符号の説明

- 1 リブを有する成形品本体
- 5 2 リブ（基部の厚み1.2mm、先端の厚み0.6mm、高さ35mm、長さ200mm）
- 3 サイドゲート（幅8mm、厚み1.5mm）
- 4 リブ基部の厚み（1.2mm）
- 5 リブの高さ（35mm）
- 10 6 リブ先端の厚み（0.6mm）

#### 発明の実施の形態

以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。なお、実施例における重量％は

- 15 A成分とB成分の合計100重量％に対する割合であり、また重量部はA成分とB成分の合計100重量部としたときの割合である。また単に“部”とあるのは重量部を意味する。評価は下記の方法によった。

##### (1) 評価項目

- (a) 荷重たわみ温度：ISO75により荷重1.80MPaにて測定した。
- 20 (b) 衝撃値：ISO179によりノッチ付シャルピー衝撃強さにて測定した。
- (c) 曲げ弾性率：ISO178により試験速度2mm/minで測定した。
- (d) 難燃性：UL規格94Vに従い厚み3.0、2.8、2.6、1.6、1.4、1.2mmの試験片を用い、燃焼試験を実施した。
- (e) リブ付き成形品外観：図1に示すリブを有する成形品をシリンダ内径45
- 25 mmφの超高速射出装置を備えた射出成形機（住友重機械工業（株）製SG260M-HP）を使用して成形を行い（射出速度は50mm/secと300mm/secの2種類）、得られた成形品のリブ先端の充填度合いを下記の基準により目視評価した（上記2条件のいずれも良好である場合が○である）。

○：完全に充填する

×：ショートショットになる

(f) 面衝撃強度

150 mm×150 mm×2 mm t の角板を作成し、高速面衝撃試験機による破壊に要するエネルギー（破壊エネルギー）と破壊の形態についての測定を実施した。なお、破壊の形態については、

○：延性的な破壊

×：脆性的な破壊

とした。延性的な破壊が好ましい結果である。試験機は高速面衝撃試験機〔島津製作所（株）製ハイドロショットHTM-1〕を使用し、試験条件は撃芯の衝突速度7 m/sec、先端が半円状で半径6.35 mmの撃芯および受台穴径25.4 mmとした。

(g) 耐加水分解性（面衝撃強度）

150 mm×150 mm×2 mm t の角板成形品を恒温恒湿槽〔タバイエスベック（株）製PSL-2FPH〕で65℃、85%RHの条件下で500時間処理した後、高速面衝撃試験を実施した。なお高速面衝撃試験は、(f)と同じ方法で実施し、(f)の測定結果を湿熱処理前の値として強度の比較を実施した。また、下記式を用いて処理後の破壊エネルギー保持率を算出した。

20 [湿熱処理後の破壊エネルギー（J）]

$$\text{保持率（\%）} = \frac{\text{[湿熱処理後の破壊エネルギー（J）]}}{\text{[湿熱処理前の破壊エネルギー（J）]}} \times 1.00 \quad (\text{I})$$

[湿熱処理前の破壊エネルギー（J）]

(h) 表面傷付き性

25 往復動摩擦摩耗試験機〔東測精密工業（株）製AFT-15-M〕を使用し、90 mm×50 mm×2 mm t の平板を用い、鋼球3 mmφのピンを荷重1.8 kgf、移動速度20 mm/secでピンを圧着させながら平板上を40 mm移動させ、傷を付けた。ピンの移動は片道1回とした。その後、表面の傷の深さ

を、表面粗さ形状測定機〔(株)東京精密製サーフコム1400A〕を使用し、傷深さ(SR<sub>v</sub>、中心面谷深さ)を測定した。SR<sub>v</sub>の数値が大きいほど、傷が深いことを示す。

(i) 難燃剤の酸価の測定

- 5 JIS K 2501に準拠し、B成分1gに含まれる全酸性成分を中和するのに要するKOHの量(mg)を測定した。

(j) 難燃剤のハーフエステル量の測定

- B成分中のハーフエステルの割合はGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定により算出した。各成分の吸光度比は分取した標本を用いて算出した。なお、GPCの測定は、「装置：WATERS社製、カラム：昭和電工社製Shodex KF-801、カラム温度：40℃、溶離液：テトラヒドロフラン(流量0.5ml/min)、検出器：UV254nm、サンプル濃度：1mg/ml、注入量10μl」であった。
- 10

(k) TiO<sub>2</sub>含有量の測定

- 15 JIS K 5116に準拠し、金属アルミニウム還元法にて使用した二酸化チタン顔料中のTiO<sub>2</sub>含有量を測定した。

実施例において原材料として示された符号は下記のとおりである。

(A成分)

(芳香族ポリカーボネート樹脂)

- 20 ① PC-1：ホスゲン法により得られた2価フェノール成分がビスフェノールAである粘度平均分子量22,500の芳香族ポリカーボネート樹脂パウダー〔帝人化成(株)製；L-1225WP〕
- ② PC-2：ホスゲン法により得られた2価フェノール成分がビスフェノールAである粘度平均分子量28,500の芳香族ポリカーボネート樹脂パウダー
- 25 〔帝人化成(株)製；K-1285W〕
- ③ PC-3：ホスゲン法により得られた2価フェノール成分がビスフェノールAである粘度平均分子量19,700の芳香族ポリカーボネート樹脂パウダー〔帝人化成(株)製；L-1225WX〕

- ④ PC-4 : 攪拌機および蒸留塔を備えた反応器に、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン228部(約1モル)、ジフェニルカーボネート223部(約1.06モル)および触媒として水酸化ナトリウム0.000024部(約 $6 \times 10^{-7}$ モル/ビスフェノールA1モル)とテトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.0073部(約 $8 \times 10^{-6}$ モル/ビスフェノールA1モル)を仕込み、窒素置換した。この混合物を200℃まで加熱して攪拌しながら溶解させた。次いで、減圧度を3.99kPa(30Torr)として加熱しながら1時間で大半のフェノールを留去し、さらに270℃まで温度を上げ、減圧度を0.133kPa(1Torr)として2時間重合反応を行った。次に熔融状態のまま、触媒中和剤としてドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩0.0035部(約 $6 \times 10^{-6}$ モル/ビスフェノールA1モル)添加して270℃、1.33kPa(10Torr)以下で反応を継続し、粘度平均分子量23,300、末端基100モル%中フェノール性水酸基の割合が34モル%の芳香族ポリカーボネート樹脂ペレット(PC-4)を得た。
- 15 (ポリスチレンおよびスチレン系樹脂)
- ① ABS-1 : 遊離のAS重合体成分約80重量%およびABS重合体成分(アセトン不溶ゲル分)約20重量%、ブタジエン成分含有量が全体の約12重量%である連続塊状重合法(三井東圧法)で製造されたABS樹脂[日本エイアンドエル(株)製サンタックUT-61]
- 20 ② ABS-2 : 遊離のAS重合体成分約83重量%およびABS重合体成分(アセトン不溶ゲル分)約17重量%、ブタジエン成分含有量が全体の約13重量%である連続塊状重合法(東レ法)で製造されたABS樹脂[東レ(株)製: トヨラック700-314]
- ③ AS-1 : AS樹脂[第一毛織(株)製: HF-5670]
- 25 ④ HIPS : ハイインパクトポリスチレン樹脂[出光石油化学(株)製: HT50]
- ⑤ MBS-1 : コアがブタジエン重合体からなるゴム成分からなり、ブタジエン重合体70重量%であり、シェルがメチルメタクリレートとスチレンとの共重

合体30重量%であるMBS樹脂〔三菱レイヨン（株）製：メタブレンC-223A〕

⑥ MBS-2：コアがブタジエン重合体からなるゴム成分からなり、ブタジエン重合体80重量%であり、シェルがメチルメタクリレート、エチルアクリレー

5 トおよびスチレンとの共重合体20重量%であるMBS樹脂〔呉羽化学工業（株）製：パラロイド EXL-2633〕

（ポリフェニレンエーテル樹脂）

① PPE：ポリフェニレンエーテル樹脂〔GEM社製；PPE〕

（B成分）

10 （リン酸エステル）

① FR-1：下記製法により得られたビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）を主成分とするリン酸エステル難燃剤

ビスフェノールA 228重量部（モル比1.0）、オキシ塩化リン614重量部（モル比4.0）、および無水塩化マグネシウム1.425重量部（モル比0.015）を攪拌機・還流管および減圧蒸留装置設備の付属する加熱ジャケット付きGL（ガラスライニング）反応器に仕込み、攪拌下、窒素気流中で105℃で6時間の反応を行った。反応終了後、窒素気流中で温度を150℃まで昇温しながら、反応器を6.68kPaまで減圧し未反応のオキシ塩化リンを回収した。ついで反応器を100℃まで冷却し、脱水乾燥したフェノール381重量部（モル比4.05）を3時間かけて供給した後、2時間かけて140℃まで加熱し、さらに1時間反応させた。得られた生成物にキシレン1250重量部と1.5%リン酸水溶液250重量部を加え、生成物溶液中の触媒残渣を洗浄、除去し、さらに水250重量部で3回水洗し、触媒残渣の除去を行った。かかる溶液を175℃、1.33kPaで5時間減圧して、脱水、脱溶媒、および脱フェノールを行

15 015）を攪拌機・還流管および減圧蒸留装置設備の付属する加熱ジャケット付きGL（ガラスライニング）反応器に仕込み、攪拌下、窒素気流中で105℃で6時間の反応を行った。反応終了後、窒素気流中で温度を150℃まで昇温しながら、反応器を6.68kPaまで減圧し未反応のオキシ塩化リンを回収した。ついで反応器を100℃まで冷却し、脱水乾燥したフェノール381重量部（モル比4.05）を3時間かけて供給した後、2時間かけて140℃まで加熱し、さらに1時間反応させた。得られた生成物にキシレン1250重量部と1.5%リン酸水溶液250重量部を加え、生成物溶液中の触媒残渣を洗浄、除去し、さらに水250重量部で3回水洗し、触媒残渣の除去を行った。かかる溶液を175℃、1.33kPaで5時間減圧して、脱水、脱溶媒、および脱フェノールを行

20 比4.05）を3時間かけて供給した後、2時間かけて140℃まで加熱し、さらに1時間反応させた。得られた生成物にキシレン1250重量部と1.5%リン酸水溶液250重量部を加え、生成物溶液中の触媒残渣を洗浄、除去し、さらに水250重量部で3回水洗し、触媒残渣の除去を行った。かかる溶液を175℃、1.33kPaで5時間減圧して、脱水、脱溶媒、および脱フェノールを行

25 行い、粗リン酸エステル770重量部を得た。次いでイソプロパノール1500重量部を加えて80℃に加熱し攪拌して均一な溶液を作成した後、攪拌をとめて静置した状態で放冷し、温度を室温まで低下させた。12時間放置の後分離したイソプロパノール分を除去し、さらに80℃、1.33kPaで2時間減圧して

- ビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）を主成分とするリン酸エステル（FR-1）を得た。得られたリン酸エステルの組成を液体クロマトグラフィーにより分取し、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR、 $^{31}\text{P}$ -NMRから構造を特定した。一般式（I）における $n$ の組成割合はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法により求めた。各成分の吸光度比は上記分取した各 $n$ 成分を用いた。なお、GPCの測定条件は、「装置：WATERS社製、カラム：東ソー社製TSKgel G2000H XL1本およびTSKgel G3000H XL1本の直列、カラム温度：40℃、溶離液：クロロホルム（流量0.7ml/min）、検出器：UV254nm、サンプル濃度：50mg/5ml、注入量15 $\mu$ l」であった。FR-1の一般式（I）で示される縮合度 $n$ のそれぞれの割合は、 $n=0$ の成分（トリフェニルホスフェート）1.5重量%、 $n=1$ の成分94.4重量%、 $n=2$ の成分4.0重量%、 $n=3$ の成分が0.1重量%であり、それ以上の $n$ 数は検出されなかった。また $n=0$ の成分を除いて算出される重量平均縮合度 $N$ は1.04であった。また、該リン酸エステル難燃剤は、酸価：0.05mg KOH/g、ハーフエステル量は0.1重量%未満であった（明確なピークが認められなかった。）
- ② FR-2：上記FR-1をさらに26.0℃、13.3Paにて3時間、減圧留去させ、 $n=0$ （トリフェニルホスフェート）の一部を除き、FR-2を得た。FR-2の一般式（I）で示される縮合度 $n$ のそれぞれの割合は、 $n=0$ の成分（トリフェノールホスフェート）0.5重量%、 $n=1$ の成分95.4重量%、 $n=2$ の成分4.0重量%、 $n=3$ の成分が0.1重量%であり、それ以上の $n$ 数は検出されなかった。また $n=0$ の成分を除いて算出される重量平均縮合度 $N$ は、1.04であった。また、該リン酸エステル難燃剤は、酸価0.05mg KOH/g、ハーフエステル量は0.1重量%未満であった（明確なピークが認められなかった。）
- ③ FR-3：上記FR-1の製造工程において製造された粗リン酸エステル。FR-3の一般式（I）で示される縮合度 $n$ のそれぞれの割合は、 $n=0$ の成分（トリフェニルホスフェート）2.4重量%、 $n=1$ の成分84重量%、 $n=2$

の成分 12 重量%、 $n=3$ の成分 1.5、 $n=4$ の成分 0.1 重量%であり、 $n=0$ の成分を除いて算出される重量平均縮合度 $N$ は 1.16 であった。

④ FR-4 : FR-1 と FR-3 を、66.7 : 33.3 の重量比で混合し、FR-4 を得た。FR-4 の一般式 (I) で示される縮合度 $n$ のそれぞれの割合  
5 は、 $n=0$ の成分 (トリフェニルホスフェート) 1.8 重量%、 $n=1$ の成分 90.9 重量%、 $n=2$ の成分 6.7 重量%、 $n \geq 3$ の成分 0.6 重量%であり、 $n=0$ の成分を除いて算出される重量平均縮合度 $N$ は 1.08 であった。

⑤ FR-5 : 上記 FR-3 に純度 99% のトリフェニルホスフェートを加えて均一に混合し、次の組成割合の FR-5 を得た。FR-5 の一般式 (I) で示さ  
10 れる縮合度 $n$ のそれぞれの割合は、 $n=0$ の成分 (トリフェニルホスフェート) 4.5 重量%、 $n=1$ の成分 82.2 重量%、 $n=2$ の成分 11.7 重量%、 $n=3$ の成分 1.5 重量%、 $n=4$ の成分 0.1 重量%であり、 $n=0$ の成分を除いて算出される重量平均縮合度 $N$ は 1.16 であった。

(C成分)

15 (二酸化チタン顔料)

①  $TiO_2-1$  : 二酸化チタン [Ti oxide 社製「R-TC30」、平均  
粒子径 : 0.18  $\mu m$ 、 $Al_2O_3$  量 : 3.5 重量%、 $TiO_2$  量 : 93 重量%]

②  $TiO_2-2$  : 二酸化チタン [石原産業 (株) 製「タイプーク PC-3」、  
平均粒子径 : 0.22  $\mu m$ 、 $Al_2O_3$  量 : 2.0 重量%、 $TiO_2$  量 : 91 重  
20 量%]

③  $TiO_2-3$  : 二酸化チタン [石原産業 (株) 製「タイプーク CR-63」、  
平均粒子径 : 0.22  $\mu m$ 、 $Al_2O_3$  量 : 0.8 重量%、 $TiO_2$  量 : 98 重  
量%]

④  $TiO_2-4$  : 二酸化チタン [Ti oxide 社製「R-TC90」、平均  
25 粒子径 : 0.22  $\mu m$ 、 $Al_2O_3$  量 : 4.1 重量%、 $TiO_2$  量 : 94 重量%]

⑤  $TiO_2-5$  : 二酸化チタン [石原産業 (株) 製「タイプーク R-780」、  
平均粒子径 : 0.24  $\mu m$ 、 $Al_2O_3$  量 : 2.2 重量%、 $TiO_2$  量 : 88 重  
量%]

⑥  $\text{TiO}_2-6$  : 二酸化チタン [石原産業 (株) 製「タイプーク A-100」、  
平均粒子径 :  $0.15 \mu\text{m}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  量 : 0 重量%、 $\text{TiO}_2$  量 : 98 重量%]

(D成分)

(無機充填剤)

- 5 ① TD-1 : タルク [林化成 (株) 製 HS-T0.8]  
② TD-2 : タルク [勝鉦山鉦業所 (株) ビクトリライト TK-RC]  
③ WA-1 : ワラストナイト [川鉄鉦業 (株) 製 PH-450]  
④ WA-2 : ワラストナイト [清水工業 (株) 製 H-1250F]  
⑤ GFL : ガラスフレーク [日本板硝子 (株) 製 マイクロガラスフレカ RE  
10 FG-301]  
⑥ MI : マイカ [林化成 (株) 製 MC-250]

(E成分)

(衝撃改質剤)

- 15 ① MD-1 : アクリル系弾性重合体 [三菱レイヨン (株) 製 : メタブレン W-  
450A、コアが n-ブチルアクリレートと 2-エチルヘキシルアクリレートと  
の共重合体からなるゴム状重合体の 2 種のゴム成分からなり、2-エチルヘキシル  
アクリレート 35 重量% および n-ブチルアクリレート 共重合体 45 重量% で  
あり、シェルがメチルメタクリレート重合体 20 重量% であるコア-シェル弾性  
20 重合体]  
② MD-2 : ブタジエン系弾性重合体 [呉羽化学工業 (株) 製 ; パラロイド E  
XL-2602、コアがブタジエン重合体からなるゴム成分からなり、ブタジエン  
重合体 80 重量% であり、シェルがメチルメタクリレート 16 重量% およびエ  
チルアクリレート 4 重量% との共重合体である弾性重合体]

25 (離型剤)

- ① ML : 飽和脂肪酸エステル系離型剤 [理研ビタミン (株) 製 リケマール SL  
900]

(着色剤)

- ① P I : アイボリー色系着色剤マスター [下記の (i) ~ (v) の染料、顔料カーボンブラック、 $TiO_2-1$ 、PC-1 の混合物。なお、かかる着色剤マスターは、スーパーミキサーで均一に混合したドライカラーマスターとした後、他の原料との混合を行った。カッコ内の重量%は、P I = 100 重量%に対する割合を示す。]

- (i) PC-1 (49.89 重量%)
- (ii)  $TiO_2-1$  (50.00 重量%)
- (iii) CB970 (0.085 重量%) [三菱化成 (株) 製: カーボンブラック、カーボンブラック #970]
- 10 (iv) Y8050 (0.005 重量%) [有本化学 (株) 製: ハロゲン原子を含有しないキノリン系染料、プラストイエロー Y8050]
- (v) R9370 (0.02 重量%) [有本化学 (株) 製: プラストレッド R9370]
- (カーボンブラック)
- 15 ① CB : カーボンブラック [三菱化学 (株) 製; ファーネスブラック MA-100、pH=3.5]
- (折れ抑制剤としての酸変性オレフィンワックス)
- ① DC : 無水マレイン酸と  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体ワックス (三菱化学 (株) 製ダイヤカルナ PA30M、無水マレイン酸の割合として約 1 meq/g、
- 20 GPC 法により測定され標準ポリスチレン換算で算出された重量平均分子量約 8,400)
- (F 成分)
- (含フッ素化合物)
- ① PTFE : フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン [ダイキン工業 (株) 製ポリフロン MPA FA-500]
- 25 実施例 1 ~ 16 および比較例 1 ~ 8

表 1 および表 2 に示す組成で、熱可塑性樹脂、難燃剤、二酸化チタン、PTFE とをベント付二軸押出機 ((株) 日本製鋼所製; TEX-30XSST) で熔融

- 混練しペレットを得た。なお、二酸化チタンはあらかじめ二酸化チタン量が10重量%となるようにポリカーボネート樹脂(PC-1)またはポリフェニレンエーテル樹脂とスーパーミキサーを用いて均一に混合し、二酸化チタンと熱可塑性樹脂との予備混合物(i)を得た。PTFEも同様にあらかじめPTFE量が2.5重量%となるようにポリカーボネート樹脂(PC-1)またはポリフェニレンエーテル樹脂と均一に混合し、PTFEと熱可塑性樹脂との混合物(ii)を得た。熱可塑性樹脂と混合物(i)、(ii)はスクリュウ根元の第1供給口に供給し、スクリュウ回転数180rpm、ベント吸引度3,000Pa、並びに吐出量15kg/hで溶融混練した。難燃剤(B成分)はサイドフィーダーとベント
- 10 排気口の間のブロックに液注装置(富士テクノ工業(株)製HYM-JS-08)を用いて80℃に加温し液体状態で供給した。押出温度は熱可塑性樹脂がポリカーボネート樹脂のみの場合は280℃、それ以外は260℃とした。得られたペレットは100℃で5時間、熱風乾燥機を用いて乾燥後、射出成形機(住友重機械工業(株)製;SG-150U)により所定の評価用試験片を得た。成形
- 15 条件は熱可塑性樹脂がポリカーボネート樹脂のみの場合はシリンダー温度280℃、金型温度80℃の条件で、それ以外はシリンダー温度260℃、金型温度60℃の条件で評価結果を表1および表2に示した。

表 1

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
A 成分	重量%	92	85	85	92	85	70	68	70
	"						15	15	15
	"								
	"								
B 成分	"								
	"	8	15				15	17	
	"			15					
	"				8	15			15
C 成分	重量部								
	"								
	"								
	"								
	"								
	"								
F 成分	"						0.3		
	"								
難燃性	厚み 3.0mm 判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1
	厚み 2.8mm 判定	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0	V-1	V-2
	厚み 2.6mm 判定	V-2	V-1	V-1	V-2	V-1	V-0	V-2	V-2
	平均燃焼時間 有炎滴下本数	4.2 2	3.1 0	1.9 0	6.3 3	5.5 0	4.2 0	7.1 3	9.1 5
面衝撃強度 (破壊形態、エネルギー)	シャルピー衝撃強さ	12	10	11	10	7	17	13	16
	荷重たわみ温度	97	82	84	94	80	80	76	79
	曲げ弾性率	2780	2920	2940	2670	2830	2890	2950	2880
	面衝撃強度 (破壊形態、エネルギー)	○ 24	× 15	× 17	○ 22	× 10	○ 21	× 15	○ 18
耐加水 分解性	面衝撃強度 (破壊形態、エネルギー)	○ 20	× 11	× 13	○ 18	× 7	× 15	× 11	× 12
	保持率	84	74	76	83	72	71	70	68

表1つづき

		単位	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
A 成分	PC-1	重量%	68		70	70	70	70	70	70
	ABS-1	"	15		15	15	15	15	15	15
	PPE	"		60						
	HPS	"		25						
B 成分	FR-1	"		15	15	15	15	15	15	15
	FR-2	"								
	FR-4	"	17							
	TiO <sub>2</sub> -1	重量部			1					
C 成分	TiO <sub>2</sub> -2	"				1				
	TiO <sub>2</sub> -3	"					1			
	TiO <sub>2</sub> -4	"						1		
	TiO <sub>2</sub> -5	"							1	
	TiO <sub>2</sub> -6	"								1
	PTFE	"			0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
F 成分	厚み 3.0mm 判定	-	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	厚み 2.8mm 判定	-	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	厚み 2.6mm 判定	-	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1
	平均燃焼時間 有炎滴下本数	秒 本	10.2 4	5.7 3	5.8 0	6.9 0	7.1 0	7.5 0	7.1 0	9.8 0
難燃性	シャルピ-衝撃強さ	kJ/m <sup>2</sup>	9	7	17	16	16	16	15	12
	荷重たわみ温度	℃	75	77	81	80	80	79	79	77
	曲げ弾性率	MPa	2900	2890	2890	2890	2890	2900	2890	2920
	面衝撃強度 (破壊形態、エネルギー)	J	× 13	× 9	○ 21	○ 20	○ 20	○ 20	○ 17	× 14
耐加水 分解性	面衝撃強度 (破壊形態、エネルギー)	J	× 9	× 6	× 19	× 17	× 17	× 17	× 9	× 10
	保持率	%	70	67	91	87	86	86	56	71

表 2

		単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
A 成分	PC-1	重量%	92	85	70	68		100	85	70
	ABS-1	"			15	15				15
	PPE	"					60			
	HIPS	"					25			
B 成分	FR-3	"	8	15	15	17	15		15	15
C 成分	TiO <sub>2</sub> -5	"							1	
	TiO <sub>2</sub> -6	"								1
F 成分	PTFE	"			0.3					0.3
難燃性	厚み 3.0mm 判定	—	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	notV	V-0	V-0
	厚み 2.8mm 判定	—	V-2	V-1	V-0	V-1	V-1	notV	V-1	V-1
	厚み 2.6mm 判定	—	notV	V-2	V-1	notV	notV	notV	V-2	V-1
	平均燃焼時間 有炎滴下本数	秒 本	9.5 2	6.7 1	14.2 0	10.8 3	11.4 4	12.8 4	8.6 2	18.1 0
シャルピー衝撃強さ		kJ/m <sup>2</sup>	8	5	10	6	5	70	7	9
荷重たわみ温度		°C	94	80	77	74	74	128	78	76
曲げ弾性率		MPa	2710	2830	2800	2890	2810	2350	2850	2820
面衝撃強度 (破壊形態、エネルギー)		J	○ 20	× 7	× 8	× 7	× 5	○ 35	× 6	× 7
耐加水 分解性	面衝撃強度 (破壊形態、エネルギー)	J	× 13	× 4	× 5	× 4	× 3	○ 33	× 2	× 5
	保持率	%	66	58	59	55	60	94	33	71

## 実施例 17～34 および比較例 9～14

- 表 3 および表 4 に示す組成で、(i) 二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、離型剤 (ML)、着色剤 (PI)、カーボンブラック (CB)、安定剤 (ST)、およびワックス (DC) の各成分と、それらの合計に対して約 10 倍量の PC-1、PC-2、PC-3 または PC-4 (粉砕物) とをスーパーミキサーで均一に混合した混合物、(ii) PC-1、PC-2、PC-3 または PC-4 (粉砕物) と C 成分の PTFE とが 2.5 重量% となるように混合した混合物、並びに (iii) 残りの A 成分とをタンブラーで均一に混合した。かかる混合物を押出機のスクリー
- 5 一根元にある第 1 供給口に供給した。但し成分中に強化剤を含む場合には、第 2 供給口からサイドフィーダーを用いて供給した。リン酸エステルはサイドフィーダーとベント排気口の間ブロックに液注装置 (富士テクノ工業 (株) 製 HYM-JS-08) を用いて 80℃ に加温し液体状態で供給した。液注装置は一定量を供給する設定とし、その他の原料の投入量は計量器 [(株) クボタ製 CWF]
- 10 により精密に計測された。押出機としては径 30 mm  $\phi$  のベント式二軸押出機 ((株) 日本製鋼所製 TEX30XSS T) を使用した。押出温度は熱可塑性樹脂がポリカーボネート樹脂のみの場合は 280℃、それ以外は 260℃ とした。得られたペレットは 100℃ で 5 時間、熱風乾燥機を用いて乾燥後、射出成形機 (住友重機械工業 (株) 製; SG-150U) により、熱可塑性樹脂がポリカー
- 20 ボネート樹脂のみの場合はシリンダー温度 280℃、金型温度 80℃ の条件で、それ以外はシリンダー温度 260℃、金型温度 60℃ の条件で所定の評価用試験片を得た。さらに上記のように熱可塑性樹脂がポリカーボネート樹脂のみの場合はシリンダー温度 280℃、金型温度 80℃ の条件で、それ以外はシリンダー温度 260℃、金型温度 60℃ の条件でリブ付き成形品を、上記 2 種類の射出速度、
- 25 保圧 40 MPa、保圧時間 3.0 sec、冷却時間 30 sec で成形し、リブ先端の充填度合いを目視評価した。評価結果を表 3 および表 4 に示した。

表 3

[illegible]

表 3 つづき

	単位	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
難燃性	厚み 1.6mm 判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	厚み 1.4mm 判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	厚み 1.2mm 判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1
	平均燃焼 時間 秒	3.1	8.7	7.6	6.8	4.9	3.7	7.6	13.5	12.2	10.6
シャルピー衝撃強さ	有炎滴下 本数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	単位	kJ/m <sup>2</sup>	25	26	27	8	10	5	21	22	23
	荷重たわみ温度 ℃	96	83	84	83	97	74	94	81	82	81
	曲げ弾性率 MPa	2770	2580	2560	2570	2770	2800	2750	2550	2550	2560
面衝撃強度 (破壊 形態、エネルギー)	面衝撃強度 (破壊 形態、エネルギー)	○ 23	○ 28	○ 31	○ 29	○ 22	× 9	○ 19	○ 21	○ 21	○ 22
	耐加水 分解性	○ 19	○ 25	○ 29	○ 27	○ 17	× 7	○ 13	○ 14	○ 14	○ 14
	保持率 %	83	91	93	92	77	78	69	68	66	65
	リブ付き成形品外観	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

表 4

		単位	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29
A成分	PC-1	重量%	68		68	66		68	66
	PC-2	"		68					
	PC-3	"					66		
	PC-4	"							
	ABS-2	"	16	16	16	16	16	16	16
	AS	"							
	MBS-1	"	3	3	3	3	3	3	3
	PPE	"							
	HIPS	"							
	FR-1	"	13	13	13	15	15	13	15
B成分	FR-3	"							
C成分	TiO <sub>2</sub> -1	重量部		1					1
D成分	TD-1	"	5						
	TD-2	"		5					
	WA-1	"						5	
	WA-2	"							5
	GFL	"							
	MI	"							

表4つづき

	單位	實施例 30	實施例 31	實施例 32	實施例 33	實施例 34	比較例 13	比較例 14
A成分	PC-1		66	72	72		71	68
	PC-2							
	PC-3							
	PC-4	66						
	ABS-2	16	16				16	16
	AS			15	15			
	MBS-1	3	3					3
	PPE					60		
B成分	HIPS					25		
	FR-1	15	15	13	13	15		
	FR-3						13	13
	TiO <sub>2</sub> -1	1						
C成分	TD-1						5	
	TD-2							
	WA-1							5
	WA-2	5	5					
	GFL			10		30		
	MI				30			

表 4 つづき

	単位	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29
E 成分	重量部	0.4		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	"		0.3					
	"				2	2		
	"	0.5						
F 成分	PTFE	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	厚み 1.6mm 判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
難燃性	厚み 1.4mm 判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	厚み 1.2mm 判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	平均燃焼時間	3.3	3.1	7.7	7.8	8.3	2.2	1.9
	有炎滴下本数	0	0	0	0	0	0	0
シャルピー衝撃強さ		22	25	26	25	20	25	25
荷重たわみ温度		82	82	83	78	78	83	79
曲げ弾性率		3050	3070	2550	2550	2580	3300	3350
面衝撃強度 (破壊形態、エネルギー)		○ 30	○ 31	○ 32	○ 32	○ 27	○ 28	○ 28
耐加水分解性	面衝撃強度 (破壊形態、エネルギー)	○ 27	○ 28	○ 28	○ 29	○ 24	○ 25	○ 26
	保持率	90	90	87	90	90	90	94
リブ付き成形品外観		○	○	○	○	○	○	○
傷深さ		0.44	0.45	0.21	0.21	0.21	0.23	0.23

表 4 つづき

		単位	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	比較例 13	比較例 14
E 成分	DC	重量部	0.4	0.4				0.4	0.4
	ML	"							
	PI	"		2					
	CB	"							
F 成分	PTFE	"	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4
	厚み 1.6mm 判定	—	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
難燃性	厚み 1.4mm 判定	—	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-0	V-0
	厚み 1.2mm 判定	—	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1
	平均燃焼時間	秒	2.0	1.7	9.8	8.8	9.5	7.9	9.1
	有炎滴下本数	本	0	0	0	0	0	0	0
	シャルピ-衝撃強さ	kJ/m <sup>2</sup>	24	26	8	7	6	18	19
	荷重たわみ温度	°C	79	79	87	87	78	81	81
	曲げ弾性率	MPa	3340	3350	4520	7500	7430	3050	3200
	面衝撃強度 (破壊形態、エネルギー)	J	○ 28	○ 29	× 8	× 6	× 6	○ 27	○ 28
耐加水分解性	面衝撃強度 (破壊形態、エネルギー)	J	○ 26	○ 27	× 7	× 5	× 5	○ 18	○ 18
	保持率	%	93	94	88	83	83	67	65
	リップ付き成形品外観	—	○	○	○	○	○	×	×
	傷深さ	μm	0.23	0.22	0.26	0.76	0.24	0.43	0.24

上記結果から明らかなように、本発明の難燃性樹脂組成物は、薄肉での難燃性に優れており、さらに耐衝撃性において良好な特性を有することがわかる。また高いリブを有する大型成形品においても良好な外観の成形品が得られており、より大型薄肉の成形品に適した樹脂組成物であることがわかる。流動性が不足の樹脂組成物においても薄肉の成形品を得ることを可能とし、それにより更なる耐衝撃性の向上などを図ることが可能であることが分かる。また着色時の耐加水分解性にも優れ、無塗装高外観の大型薄肉成形品に適した表面特性を有していることが分かる。

10

#### 発明の効果

本発明の樹脂組成物は、難燃性、特に薄肉での難燃性に優れ、耐衝撃性が良好であり、さらに剛性、表面性の必要とされる薄肉大型成形により適しているため電気・電子機器、OA機器、自動車分野等に幅広く適用でき、その奏する工業的効果は格別なものである。

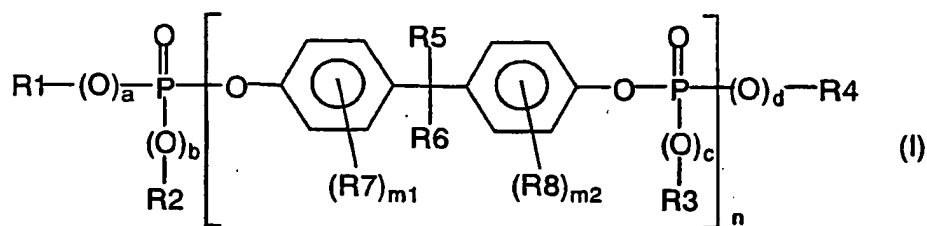
15

## 請 求 の 範 囲

1. (A) (1) 芳香族ポリカーボネート樹脂50～100重量%およびスチレン系樹脂0～50重量%よりなる樹脂成分(A-1成分)または(2)ポリフェニレンエーテル樹脂20～80重量%およびポリスチレン80～20重量%よりなる樹脂成分(A-2成分)。ただしA-1成分またはA-2成分を“A成分”という。

および

- (B) 下記式(I)で表されるリン酸エステルよりなる難燃剤(B成分)、但し
- 10 該リン酸エステルは、その100重量%中、縮合度 $n=0$ の成分3重量%以下、 $n=1$ の成分86.5～98.5重量%、 $n=2$ の成分1～9重量%および $n \geq 3$ の成分1.5重量%以下であり、かつ $n=0$ の成分を除いて算出される重量平均縮合度 $N$ が1.01～1.10の範囲である、
- よりなり、かつA成分およびB成分の合計100重量%当り、A成分は65～9
- 15 9重量%でありB成分は1～35重量%の組成である難燃性樹脂組成物。



- (ここでR1、R2、R3およびR4は各々独立した炭素数6～12のアリー
- 20 ル基であり、R5およびR6は独立してメチル基または水素原子であり、R7およびR8はメチル基であり、 $m1$ および $m2$ は0または1～2の整数であり、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ および $d$ はそれぞれ独立して0または1であり、また $n$ は0または1～5の整数である。)

- 25 2. 該リン酸エステル(B成分)は、その100重量%中、縮合度 $n=0$ の成分

2. 5重量%以下、 $n=1$ の成分89.5~98.5重量%、 $n=2$ の成分1~7重量%および $n \geq 3$ の成分1重量%以下であり、かつ $n=0$ の成分を除いて算出される重量平均縮合度 $N$ が1.01~1.09の範囲である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

5

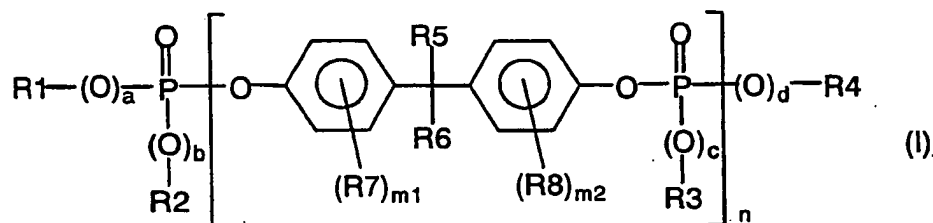
3. (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂50~100重量%およびスチレン系樹脂0~50重量%よりなる樹脂成分(A-1成分)および

(B) 下記式(I)で表されるリン酸エステルよりなる難燃剤(B成分)、但し該リン酸エステルは、その100重量%中、縮合度 $n=0$ の成分3重量%以下、

10  $n=1$ の成分86.5~98.5重量%、 $n=2$ の成分1~9重量%および $n \geq 3$ の成分1.5重量%以下であり、かつ $n=0$ の成分を除いて算出される重量平均縮合度 $N$ が1.01~1.10の範囲である、

よりなり、かつA-1成分およびB成分の合計100重量%当り、A-1成分は65~99重量%でありB成分は1~35重量%の組成である難燃性樹脂組成物。

15



(ここでR1、R2、R3およびR4は各々独立した炭素数6~12のアリール基であり、R5およびR6は独立してメチル基または水素原子であり、R7およびR8はメチル基であり、 $m1$ および $m2$ は0または1~2の整数であり、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ および $d$ はそれぞれ独立して0または1であり、また $n$ は0または1~5の整数である。)

4. 該リン酸エステル(B成分)は、その100重量%中、縮合度 $n=0$ の成分  
25 2.5重量%以下、 $n=1$ の成分89.5~98.5重量%、 $n=2$ の成分1~

7重量%および $n \geq 3$ の成分1重量%以下であり、かつ $n = 0$ の成分を除いて算出される重量平均縮合度 $N$ が1.01~1.09の範囲である請求項3記載の難燃性樹脂組成物。

- 5 5. 樹脂成分(A-1成分)は、芳香族ポリカーボネート樹脂70~95重量%およびスチレン系樹脂5~30重量%よりなる請求項3記載の難燃性樹脂組成物。

6. スチレン系樹脂は、ポリスチレン樹脂(PS樹脂)、MS樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、MBS樹脂、MABS樹脂、MAS樹脂、  
10 SMA樹脂、SBS樹脂およびSIS樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項3記載の難燃性樹脂組成物。

7. 樹脂成分(A-1成分)およびB成分の合計100重量%当り、樹脂成分(A-1成分)は75~98重量%であり、B成分は2~25重量%である請求  
15 項3記載の難燃性樹脂組成物。

8. (A) 樹脂成分としてのA-1成分  
(B) 難燃剤としてのB成分  
(C) 顔料としての二酸化チタン(C成分)および  
20 (F) 滴下防止剤としての含フッ素化合物(F成分)  
よりなり、(i) A-1およびB成分の合計100重量%当り、A-1成分は65~99重量%であり、B成分は1~35重量%であり、(ii) A-1成分およびB成分の合計100重量部当り、C成分は0.05~10重量部およびF成分は0~5重量部である難燃性樹脂組成物。

25

9. (A) 樹脂成分としてのA-1成分  
(B) 難燃剤としてのB成分  
(D) 強化剤としての無機充填剤(D成分)および

(F) 滴下防止剤としての含フッ素化合物 (F 成分)

- よりなり、(i) A-1 成分および B 成分の合計 100 重量% 当り、A-1 成分は 65~99 重量% であり、B 成分は 1~35 重量% であり、(ii) A-1 成分および B 成分の合計 100 重量部 当り D 成分は 1~100 重量部 および F 成分は 50~5 重量部 である難燃性樹脂組成物。

10. (A) 樹脂成分としての A-1 成分

(B) 難燃剤としての B 成分

(C) 顔料としての二酸化チタン (C 成分)

10 (D) 強化剤としての無機充填剤 (D 成分)

(E) その他の添加剤 (E 成分) および

(F) 滴下防止剤としての含フッ素化合物 (F 成分)

- よりなり、(i) A-1 成分および B 成分の合計 100 重量% 当り、A-1 成分は 65~99 重量% であり、B 成分は 1~35 重量% であり、(ii) A-1 成分および B 成分の合計 100 重量部 当り、C 成分は 0.08~10 重量部、D 成分は 1~100 重量部、E 成分 0~10 重量部 および F 成分 0~5 重量部 である難燃性樹脂組成物。

11. 該リン酸エステル (B 成分) は、その 100 重量% 中、縮合度  $n=0$  の成分 2.5 重量% 以下、 $n=1$  の成分 89.5~98.5 重量%、 $n=2$  の成分 1~7 重量% および  $n \geq 3$  の成分 1 重量% 以下であり、かつ  $n=0$  の成分を除いて算出される重量平均縮合度  $N$  が 1.01~1.09 の範囲である請求項 8、9 または 10 のいずれか記載の難燃性樹脂組成物。

12. 樹脂成分 (A-1 成分) は、芳香族ポリカーボネート樹脂 70~95 重量% および スチレン系樹脂 5~30 重量% よりなる請求項 8、9 または 10 のいずれか記載の難燃性樹脂組成物。

13. スチレン系樹脂は、ポリスチレン樹脂（PS樹脂）、MS樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、MBS樹脂、MABS樹脂、MAS樹脂、SMA樹脂、SBS樹脂およびSIS樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項8、9または10のいずれか記載の難燃性樹脂組成物。

5

14. 樹脂成分（A-1成分）およびB成分の合計100重量%当り、樹脂成分（A-1成分）は75～98重量%であり、B成分は2～25重量%である請求項8、9または10のいずれか記載の難燃性樹脂組成物。

10 15. 二酸化チタン（C成分）は、 $TiO_2$ 含有割合が89～98重量%でありかつ表面処理剤である $Al_2O_3$ 含有割合が0.5～4.5重量%である請求項8または10記載の難燃性樹脂組成物。

15 16. 二酸化チタン（C成分）は、樹脂成分（A-1成分）およびB成分の合計100重量部当り0.1～5重量部である請求項8または10記載の難燃性樹脂組成物。

20 17. 含フッ素化合物（F成分）は、樹脂成分（A-1成分）およびB成分の合計100重量部当り0.01～1重量部である請求項8、9または10いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

18. 無機充填剤（D成分）は、タルク、マイカ、ワラストナイト、ガラスファイバー、ガラスミルドファイバーおよびガラスフレークよりなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項9または10記載の難燃性樹脂組成物。

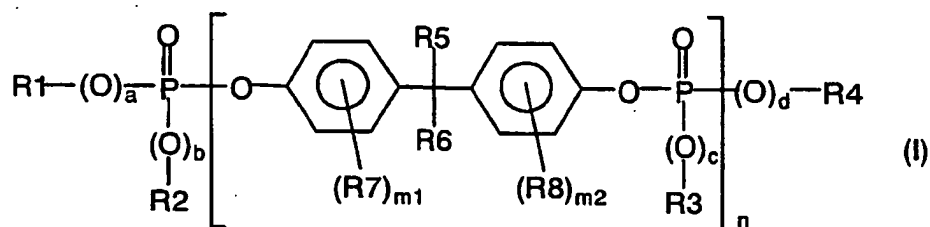
25

19. 無機充填剤（D成分）は、樹脂成分（A-1成分）およびB成分の合計100重量部当り、1～50重量部である請求項9または10記載の難燃性樹脂組成物。

20. (A) ポリフェニレンエーテル樹脂 20～80 重量%およびポリスチレン 80～20 重量%よりなる樹脂成分 (A-2 成分) および

(B) 下記式 (I) で表されるリン酸エステルよりなる難燃剤 (B 成分)、但し

- 5 該リン酸エステルは、その 100 重量%中、縮合度  $n=0$  の成分 3 重量%以下、  
 $n=1$  の成分 86.5～98.5 重量%、 $n=2$  の成分 1～9 重量%および  $n \geq 3$  の成分 1.5 重量%以下であり、かつ  $n=0$  の成分を除いて算出される重量平均縮合度  $N$  が 1.01～1.10 の範囲である、  
 よりなり、かつ A-2 成分および B 成分の合計 100 重量%当り、A-2 成分は  
 10 65～99 重量%であり B 成分は 1～35 重量%の組成である難燃性樹脂組成物。



- (ここで R1、R2、R3 および R4 は各々独立した炭素数 6～12 のアリー  
 15 ル基であり、R5 および R6 は独立してメチル基または水素原子であり、R7 および R8 はメチル基であり、 $m1$  および  $m2$  は 0 または 1～2 の整数であり、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  および  $d$  はそれぞれ独立して 0 または 1 であり、また  $n$  は 0 または 1～5 の整数である。)

- 20 21. 該リン酸エステル (B 成分) は、その 100 重量%中、縮合度  $n=0$  の成分 2.5 重量%以下、 $n=1$  の成分 89.5～98.5 重量%、 $n=2$  の成分 1～7 重量%および  $n \geq 3$  の成分 1 重量%以下であり、かつ  $n=0$  の成分を除いて算出される重量平均縮合度  $N$  が 1.01～1.09 の範囲である請求項 20 記載の難燃性樹脂組成物。

22. 樹脂成分（A-2成分）は、ポリフェニレンエーテル樹脂25～70重量%およびポリスチレン75～30重量%よりなる請求項20記載の難燃性樹脂組成物。

- 5 23. (A) 樹脂成分としてのA-2成分  
(B) 難燃剤としてのB成分および  
(C) 顔料としての二酸化チタン（C成分）

よりなり、(i) A-2およびB成分の合計100重量%当り、A-2成分は65～99重量%であり、B成分は1～35重量%であり、(ii) A-2成分およびB成分の合計100重量部当り、C成分は0.05～10重量部である難燃性樹脂組成物。

10

24. (A) 樹脂成分としてのA-2成分  
(B) 難燃剤としてのB成分および  
15 (D) 強化剤としての無機充填剤（D成分）

よりなり、(i) A-2成分およびB成分の合計100重量%当り、A-2成分は65～99重量%であり、B成分は1～35重量%であり、(ii) A-2成分およびB成分の合計100重量部当りD成分は1～100重量部である難燃性樹脂組成物。

20

25. (A) 樹脂成分としてのA-2成分  
(B) 難燃剤としてのB成分  
(C) 顔料としての二酸化チタン（C成分）および  
(D) 強化剤としての無機充填剤（D成分）

25 よりなり、(i) A-2成分およびB成分の合計100重量%当り、A-2成分は65～99重量%であり、B成分は1～35重量%であり、(ii) A-2成分およびB成分の合計100重量部当り、C成分は0.08～10重量部およびD成分は1～100重量部である難燃性樹脂組成物。

26. 無機充填剤（D成分）は、タルク、マイカ、ワラストナイト、ガラスファイバー、ガラスミルドファイバーおよびガラスフレークよりなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項24または25記載の難燃性樹脂組成物。

5

27. 請求項1記載の難燃性樹脂組成物から形成された成形品。

28. 請求項3、8、9または10記載のいずれかの難燃性樹脂組成物から形成された成形品。

10

29. 請求項20、23、24または25記載のいずれかの難燃性樹脂組成物から形成された成形品。

1 / 1

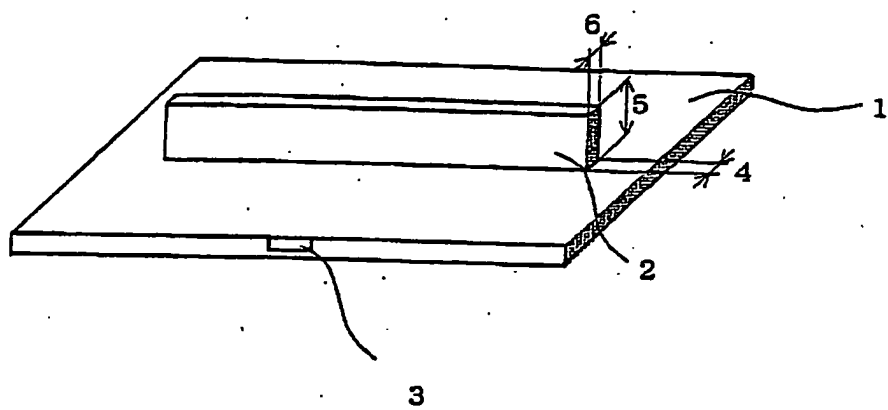


図 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12177

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L69/00, C08J5/00, C08K5/521, C08L25/00, C08L55/02,  
C08L71/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L25/00-25/18, C08L55/02, C08L69/00, C08L71/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-2945 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01), Column 1, lines 2 to 47 (Family: none)	1-29

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 December, 2002 (18.12.02)

Date of mailing of the international search report  
14 January, 2003 (14.01.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 69/00、C08J 5/00、C08K 5/521、C08L 25/00、C08L 55/02、C08L 71/12

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 25/00-25/18、C08L 55/02、C08L 69/00、C08L 71/12

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-2945 A (旭化成工業株式会社) 2001.01.09、第1欄第2-47行 (ファミリーなし)	1-29

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.12.02

国際調査報告の発送日

14.01.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456